

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. März 2005 (10.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/021661 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 69/06**

47051 Duisburg (DE). KUCHERYNA, Andriy [UA/DE];
Tiergartenstrasse 233, 42117 Wuppertal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008174

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2004 (22.07.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 38 834.6 21. August 2003 (21.08.2003) DE
10 38 933.4 21. August 2003 (21.08.2003) DE
103 57 360.7 9. Dezember 2003 (09.12.2003) DE
103 57 359.3 9. Dezember 2003 (09.12.2003) DE
10 2004 007 611.1
17. Februar 2004 (17.02.2004) DE
10 2004 007 610.3
17. Februar 2004 (17.02.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): IGNATYEV, Nikolai
(Mykola) [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg
(DE). WELZ-BIERMANN, Urs [DE/DE]; Rebschulweg
8, 64646 Heppenheim (DE). WILLNER, Helge [DE/DE];
Föhrenkamp 3, 45481 Mülheim/Ruhr (DE). FINZE,
Maik [DE/DE]; Am Exerzierplatz 23a, 31582 Nienburg
(DE). BERNHARDT, Eduard [DE/DE]; Oberstrasse 9,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CYANOBORATE, FLUOROALKYL PHOSPHATE, FLUOROALKYL BORATE OR IMIDE DYES

(54) Bezeichnung: CYANOBORAT-, FLUORALKYLPHOSPHAT-, FLUORALKYLBORAT- ODER IMID-FARBSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to dyes of general formula (I) $CAT^+ Y^-$ (I) wherein Y^- represents an anion that is selected from the group of cyanoborates, fluoroalkyl phosphates, fluoroalkyl borates or imidates, and CAT^+ is a cation selected from the group of azine, xanthene, polymethine, styryl, azo, tetrazolium, pyrylium, benzopyrylium, thiopyrylium, benzothiopyrylium, thiazine, oxazine, triarylmethane, diarylmethane, methine, acridine, quinoline, isoquinoline or quaternary azafluorenone dyes. The inventive dyes are used to dye plastic materials and plastic fibres, to produce flexographic printing inks, as ball point pen pastes, as stamping ink, to dye leather and paper, and to use in data acquisition systems, in reprographics, micro-colour filters, photogalvanism, laser technology, and in the photographic industry.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel (I): $CAT^+ Y^-$, wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe der Cyanoborate, Fluoralkylphosphate, Fluoralkylborate oder Imidate und CAT^+ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Methin-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quaternären Azafluorenon-Farbstoffe; zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum Färben von Leder und Papier, zur Anwendung in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie.

WO 2005/021661 A1

Cyanoborat-, Ffluoralkylphosphat-, Fluoralkylborat- oder Imid- Farbstoffe

5 Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Farbstoffe mit neuen Anionen,
die zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von
Flexodruckfarben, Kugelschreiberpasten, Stempelfarben zum Färben von
Leder und Papier in der traditionellen Anwendung, die jedoch auch in der
Photo- und Lasertechnik sowie in der elektronischen Industrie verwendet
werden können.

10

Eine Vielzahl von Farbstoffen sind heute bekannt. Man unterscheidet nach
der Herkunft zwischen natürlichen und synthetischen Farbstoffen. Bekannte
synthetische Farbstoffe sind z.B. Anilinblau, Fuchsin oder Methylorange.
Die Bezeichnung der Farbstoffe erfolgt (a) durch den wissenschaftlichen
15 Namen nach rein chemischen Gesichtspunkten aufgrund der
Chromophoren-Konfiguration (z.B.: Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-,
Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe); (b) nach
dem Verhalten zur Faser und der anzuwendenden Färbetechnik; basische
oder kationische Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-,
20 Küpen-, Metallkomplex-, Reaktiv-, Säure- oder Schwefel-Farbstoffe; (c)
nach dem Colour Index mit seinem Ziffernsystem (C. I...) oder dem
Wort/Ziffernsystem (Acid Red.); (d) durch im allgemeinen als
Warenzeichen geschützte Namen (Handels-Farbstoff-Bezeichnung); z.B.:
Sirius-, Anthrasol-, Erio-, Indanthren-, Remazol-, Basilen-, Levafix-,
25 Cibacron-, Drimaren- oder Procion-Farbstoffe.

Die meisten synthetischen Farbstoffe sind aromatische bzw.
heterocyclische und entweder ionische (z.B. alle wasserlöslichen
Farbstoffe) oder nichtionische Verbindungen (z.B. Dispersions-Farbstoffe).
Bei ionischen Farbstoffen unterscheidet man zwischen anionischen und
30 kationischen Farbstoffen.

Kationische Farbstoffe bestehen aus organischen Kationen mit positiven Ladungen die über konjugierte Bindungen delokalisiert sind und einem meist anorganischen Anion. Es sind zumeist Farbstoffe, deren Aminogruppen, die auch substituiert sein können, mit in die Resonanz einbezogen sind. Die Auswahl an bekannten kationischen Farbstoffen ist groß, die Zahl der Anionen hingegen beschränkt sich auf Chloride, Bromide, Iodide, Perchlorate, Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Alkyl- oder Aryl-Sulfate, insbesondere Tosylate, Acetate oder Oxalate, wie in H. Zollinger, Color Chemistry, VCH, Weinheim 1991 beschrieben.

Bekannte kationische Farbstoffe sind z.B. Rhodamin, Safranin oder Viktoriablau, die üblicherweise Chlorid-Ionen oder Tosylate als Gegenion besitzen. Diese Verbindungen sind elektrochemisch nicht sehr stabil. Im Stand der Technik findet man Bemühungen, neue Anionen einzuführen, die Farbstoffe elektrochemisch stabiler machen. Die eingesetzten Anionen wie $(\text{BF}_4)^-$ oder $(\text{PF}_6)^-$ weisen jedoch andere Nachteile auf. Farbstoffe mit Tetrafluoroborat-Anionen sind thermisch weniger stabil und besitzen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Farbstoffe mit Hexafluorophosphat-Anionen weisen weder gute thermische noch gute Hydrolysestabilität auf.

JP-A-2-3052 beschreibt den Farbstoff 3,3'-Diethoxyethyl-2,2'-thiadibocyanin Trifluormethyltrifluorborat als Photopolymerisationsinitiator. Diese und ähnliche Verbindungen wurden synthetisiert, um luftstabile Initiatoren zu erhalten, die bei Bestrahlung von Licht mit Wellenlängen von 600 - 900 nm oder mehr, eine Polymerisation auslösen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die elektrochemisch stabil, thermisch stabil und hydrolysestabil sind, sowie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

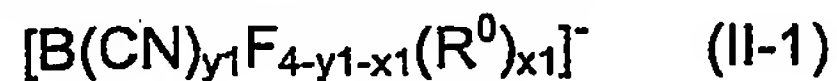
Gelöst wird die Aufgabe durch kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel (I):



wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB^- , FAP^- ,

5 FAB^- oder Im^- ,

wobei CAB^- der allgemeinen Formel (II-1)



entspricht und

$y1$ 1, 2, 3 oder 4,

10 $x1$ 0, 1, 2 oder 3 und

R^0 Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R^0 Wasserstoff sein kann, wenn $y1 > 2$ ist,

wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II-2)



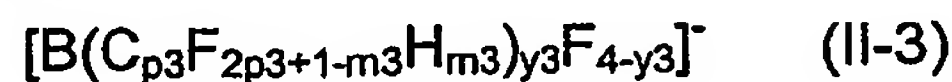
entspricht, mit

$p2$: 1 bis 20,

$m2$: 0, 1, 2 oder 3 und

20 $y2$: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II-3)



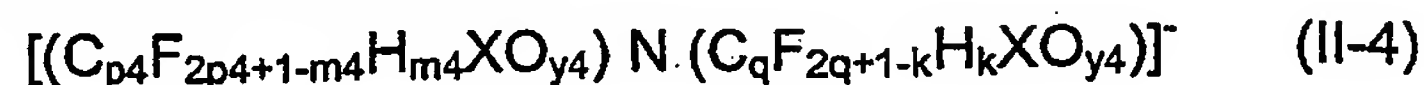
entspricht, mit

$p3$ 1 bis 20,

25 $m3$ 0, 1, 2 oder 3 und

$y3$ 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

30 X Kohlenstoff oder Schwefel,

$p4$ 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

- y₄ 1 oder 2 bedeuten,
wobei m₄ = 0 ist, wenn p₄ = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,
mit der Maßgabe,
wenn X Schwefel ist, y₄ 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y₄ 1 und p₄
5 oder q ≥ 1 bedeutet,
und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch
Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die
entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F
substituiert sein kann,
10 und
CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-,
Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-,
Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-,
15 Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quarternierten
Azafluorenon-Farbstoffe,
wobei 3,3'-Diethoxyethyl-2,2'-thiadicarbocyanin Trifluormethyltrifluorborat
ausgeschlossen wird.
- 20 Die Cyanoborat-Anionen, im folgenden als CAB-Anionen (CAB⁻) abgekürzt,
und Verfahren zu deren Herstellung sind aus E. Bernhardt, G. Henkel, H.
Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 560; D. Williams, B. Pleune, J.
Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 122
(2000) 7735; E. Bernhardt, M. Berkei, M. Schürmann, H. Willner, *Z. Anorg.*
25 *Allg. Chem.* 628 (2002) 1734) und E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G.
Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 4696; G. Pawelke, H. Bürger,
Coord. Chem. Rev. 215 (2001) 243) bekannt oder können in Analogie zu
diesen Verfahren hergestellt werden.
- 30 In Formel II-1 ist y₁ bevorzugt 1 oder 4, besonders bevorzugt 4. In Formel
II-1 ist x₁ bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3.

Anionen CAB^- sind beispielsweise $[B(CN)_4]^-$, $[B(CN)F_3]^-$, $[B(CN)_2F_2]^-$ oder $[B(CN)_3F]^-$, $[B(CN)(CF_3)_3]^-$, $[B(CN)_2(CF_3)_2]^-$, $[B(CN)(C_2F_5)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_2F_5)_2]^-$, $[B(CN)(C_3F_7)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_3F_7)_2]^-$, $[B(CN)(C_4F_9)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_4F_9)_2]^-$, $[B(CN)(CH_3)_3]^-$, $[B(CN)_2(CH_3)_2]^-$, $[B(CN)(C_2H_5)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_2H_5)_2]^-$, $[B(CN)(C_3H_7)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_3H_7)_2]^-$, $[B(CN)(C_4H_9)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_4H_9)_2]^-$, $[B(CN)(C_6H_{13})_3]^-$, $[B(CN)(CHF_2)_3]^-$, $[B(CN)_2(CHF_2)_2]^-$, $[B(CN)(CH_2CF_3)_3]^-$, $[B(CN)_2(CH_2CF_3)_2]^-$, $[B(CN)(CH_2C_2F_5)_3]^-$, $[B(CN)_2(CH_2C_2F_5)_2]^-$, $[B(CN)_2(CH_2CH_2C_3F_7)_2]^-$, $[B(CN)_2(CH_2C_3F_7)_2]^-$ oder $[B(CN)(C_6H_5)_3]^-$.

Besonders bevorzugt ist CAB^- $[B(CN)(CF_3)_3]^-$, $[B(CN)F_3]^-$, $[B(CN)_2F_2]^-$ oder $[B(CN)_4]^-$.

Ganz besonders bevorzugt ist CAB^- $[B(CN)_4]^-$.

Die Fluoralkylphosphat-Anionen, im folgenden als FAP-Anionen abgekürzt, und Verfahren zu deren Herstellung sind aus EP 0929558 B1 und US 6,423,454 bekannt.

In Formel II-2 ist p2 bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, besonders bevorzugt 2, 3 oder 4.

Besonders bevorzugte FAP-Anionen sind $PF_3(C_2F_5)_3$, $PF_3(C_4F_9)_3$, $PF_3(C_3F_7)_3$ oder $PF_4(C_2F_5)_2$.

Die Fluoralkylborat-Anionen, im folgenden als FAB-Anionen abgekürzt, und Verfahren zu deren Herstellung sind aus EP 1174941, EP 1205480 und EP 1229038 bekannt.

In Formel II-3 ist m3 bevorzugt 0 und p3 bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, besonders bevorzugt 1 oder 2, wobei Trifluormethyltrifluorborat ausgenommen ist.

Besonders bevorzugte FAB-Anionen sind $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_2(CH_3)_2]^-$, $[BF(C_2F_5)_3]^-$

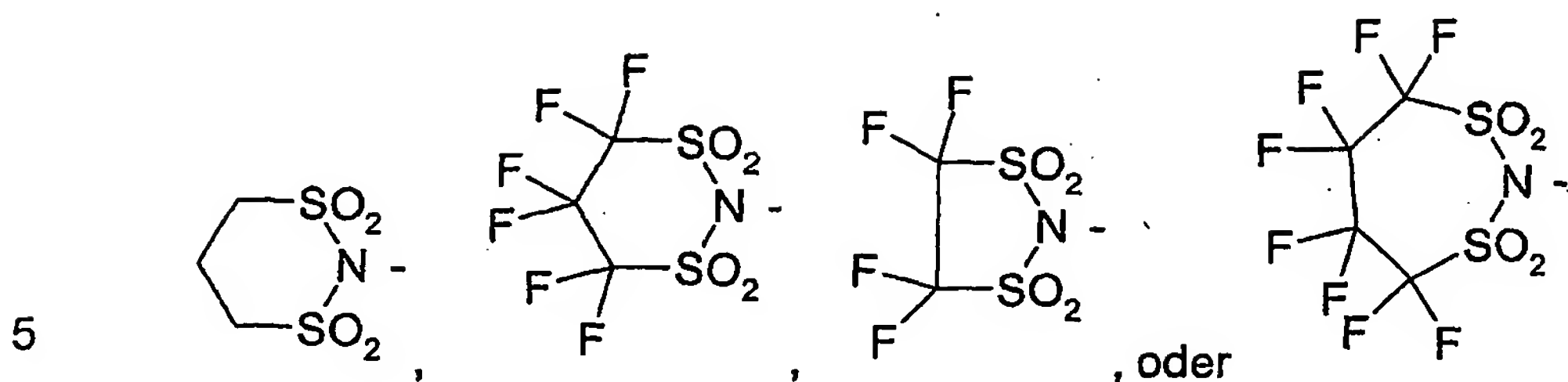
, $[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$ oder $[\text{BF}(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$. Ganz besonders bevorzugt ist FAB^- $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$.

Die Imid-Anionen, im folgenden als Im-Anionen (Im^-) abgekürzt, und
 5 Verfahren zu deren Herstellung sind aus US 5,874,616, US 5,723,664, US 5,072,040, US 4,387,222, EP 1363345 oder aus H. Matsumoto et al, Chem. Commun., 2002, 1726-1727 bekannt. Die Synthese der cyclischen Imide ist aus WO 97/31909, R. Jaeschke, G. Henkel, P. Sartori, Z. Naturforsch, 52 (1997), 359-366 oder S. Sukhijinder et al, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987),
 10 7194-7196 bekannt.

In Formel II-4 sind p4 und q jeweils unabhängig voneinander bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, besonders bevorzugt 1, 2 oder 4.

15 Cyclische Imide der Formel II-4 bilden einen Vier-, Fünf-, Sechs- oder Siebenring, wobei die Wasserstoffatome der entstehenden Alkylenkette teilweise oder vollständig durch F ersetzt sein können. Bevorzugt sind cyclische Imide, die einen Sechsring bilden.

20 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele der Im-Anionen $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{FSO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{N}]^-$, $[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CHF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})]$,
 25 $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})]$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{CH}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{CH}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{CH}_3\text{CO})]$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})]$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{CO})_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}(\text{CH}_3\text{SO}_2)]^-$, $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$,
 30 $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})]$, $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{CO})\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})]$,



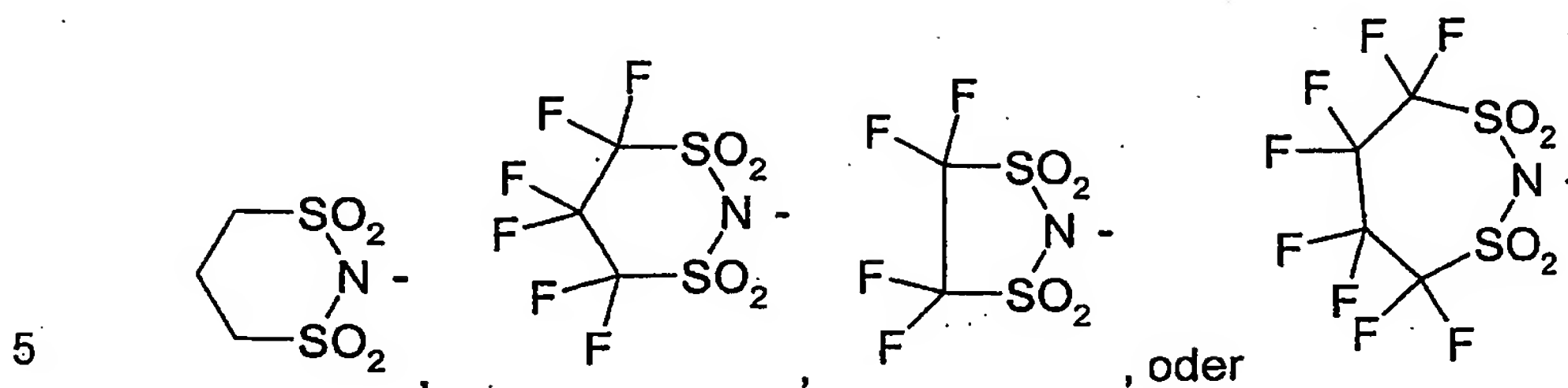
Besonders bevorzugte Im-Anionen sind

10 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$ oder $[(C_4F_9SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$.

Das Anion Y^- bedeutet daher bevorzugt $[B(CN)_4]^-$, $[B(CN)F_3]^-$, $[B(CN)_2F_2]^-$ oder $[B(CN)_3F]^-$, $[B(CN)(CF_3)_3]^-$, $[B(CN)_2(CF_3)_2]^-$, $[B(CN)(C_2F_5)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_2F_5)_2]^-$, $[B(CN)(C_3F_7)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_3F_7)_2]^-$, $[B(CN)(C_4F_9)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_4F_9)_2]^-$, $[B(CN)(CH_3)_3]^-$, $[B(CN)_2(CH_3)_2]^-$, $[B(CN)(C_2H_5)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_2H_5)_2]^-$, $[B(CN)(C_3H_7)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_3H_7)_2]^-$, $[B(CN)(C_4H_9)_3]^-$, $[B(CN)_2(C_4H_9)_2]^-$, $[B(CN)(C_6H_{13})_3]^-$, $[B(CN)(CHF_2)_3]^-$, $[B(CN)_2(CHF_2)_2]^-$, $[B(CN)(CH_2CF_3)_3]^-$, $[B(CN)_2(CH_2CF_3)_2]^-$, $[B(CN)(CH_2C_2F_5)_3]^-$, $[B(CN)_2(CH_2C_2F_5)_2]^-$, $[B(CN)_2(CH_2CH_2C_3F_7)_2]^-$, $[B(CN)_2(CH_2C_3F_7)_2]^-$, $[B(CN)(C_6H_5)_3]^-$, $PF_3(C_2F_5)_3$, $PF_3(C_4F_9)_3$, $PF_3(C_3F_7)_3$, $PF_4(C_2F_5)_2$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_2(CH_3)_2]^-$, $[BF(C_2F_5)_3]^-$, $[BF(CF_3)_3]^-$, $[BF(CF_3)(C_2F_5)_2]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CO)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(CF_3CO)_2N]^-$, $[(CH_3SO_2)_2N]^-$, $[(CHF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CH_3CO)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(CH_3CO)N(CH_3SO_2)]^-$, $[(CF_3CO)N(CH_3SO_2)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(C_2H_5SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(CF_3CO)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(C_2F_5CO)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(CH_3SO_2)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(C_2H_5SO_2)]^-$, $[(C_2H_5SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(C_2H_5SO_2)N(CH_3SO_2)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(CH_3CO)]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(C_2H_5CO)]^-$, $[(C_2F_5CO)_2N]^-$, $[(C_3F_7SO_2)_2N]^-$, $[(C_3F_7SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$, $[(C_4F_9CO)_2N]^-$, $[(C_4F_9SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(C_4F_9SO_2)N(CH_3SO_2)]^-$, $[(C_4H_9SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$, $[(C_4F_9SO_2)N(CF_3CO)]^-$, $[(C_4F_9CO)N(CF_3CO)]^-$,

25

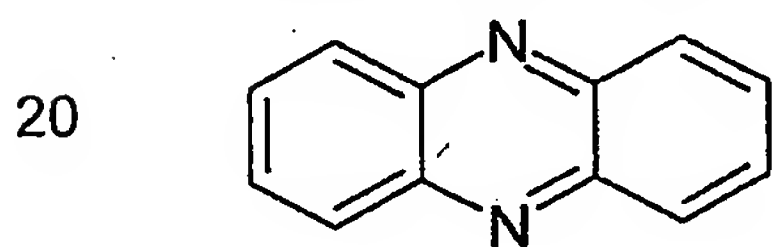
30



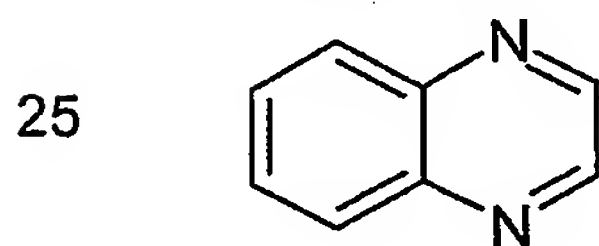
10 Besonders bevorzugt ist Y^- $[B(CN)(CF_3)_3]^-$, $[B(CN)F_3]^-$, $[B(CN)_2F_2]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(C_4F_9)_3]^-$, $[PF_3(C_3F_7)_3]^-$, $[PF_4(C_2F_5)_2]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$ oder $[(C_4F_9SO_2)N(CF_3SO_2)]^-$; ganz besonders bevorzugt $[B(CN)_4]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$ oder $[(CF_3SO_2)_2N]^-$.

15 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y^- jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

Verbindungen mit einem Azingrundgerüst sind beispielsweise Verbindungen basierend auf Phenazin

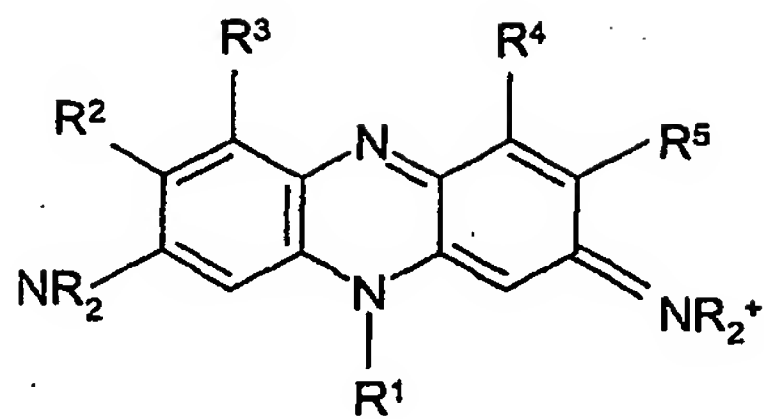


oder
Chinoxalin



Aus der Gruppe der Phenazine sind wiederum Safranine, Induline und Nigrosine bevorzugt.

30 Bevorzugte Kationen können durch die Formel III



III

5

beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder Aryl,

R¹ Wasserstoff oder Aryl,

R², R³, R⁴, R⁵ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder NR₂

10

bedeutet.

15

In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Alkyl eine Alkylgruppe, die linear oder verzweigt ist und 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4 C-Atome hat und gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluoriert ist. Alkyl bedeutet vorzugsweise Methyl, weiterhin Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl. Gegebenenfalls Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl. Besonders bevorzugt ist Methyl oder Ethyl.

20

25

In den nachfolgenden Formeln steht Alkenyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder 5-Hexenyl.

30

In den nachfolgenden Formeln steht Alkynyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Ethinyl, 1-

oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder 5-Hexinyl.

5 In Alkyl-Aryl hat Aryl eine der nachfolgend angegebenen bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt für Alkyl-Aryl ist Benzyl, 4-Methoxyphenylethyl, 3-Methoxyphenylethyl, 2-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-Ethoxybenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 2-(Trifluormethyl)benzyl, 3-(Trifluormethyl)benzyl, 4-Fluorbenzyl, 3-Iodbenzyl, 10 4-(Trifluormethoxy)benzyl, 3-(Trifluormethoxy)benzyl oder 4-(Trifluormethylsulfanyl)benzyl.

In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Aryl vorzugsweise durch Z mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei Z 15 Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, Carboxy, Alkoxy, OCF₃, SCN, SCF₃, C(O)OAlkyl, CH₂-C(O)OAlkyl, Amino oder Alkylamino bedeuten kann. In die Definition von Aryl ist auch perfluoriertes Aryl, insbesondere perfluoriertes Phenyl eingeschlossen.

20 Aryl bedeutet daher bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p- 25 Ethoxyphenyl, o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethylsulfanyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 30 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl,

2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

5 In den nachfolgenden Formeln bedeutet Arylalkyl Aryl, das ein- oder mehrfach durch Alkyl mit 1-4 C-Atomen substituiert ist.

10 In den nachfolgenden Formeln bedeutet Carbocyclus einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest mit 5 bis 14 Ringgliedern, vorzugsweise Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3- oder 1,4-Cyclohexadienyl, Phenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, Indenyl, Fluorenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenantrenyl, welcher ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

15 In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkyl eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

20 In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkylen eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen, die teilweise ungesättigt ist. Vorzugsweise Cyclopent-1-enyl, Cyclohex-1-enyl, Cyclohex-1,3-dienyl, Cyclohex-1,4-dienyl, Cyclohept-1-enyl oder Cyclooct-1-enyl.

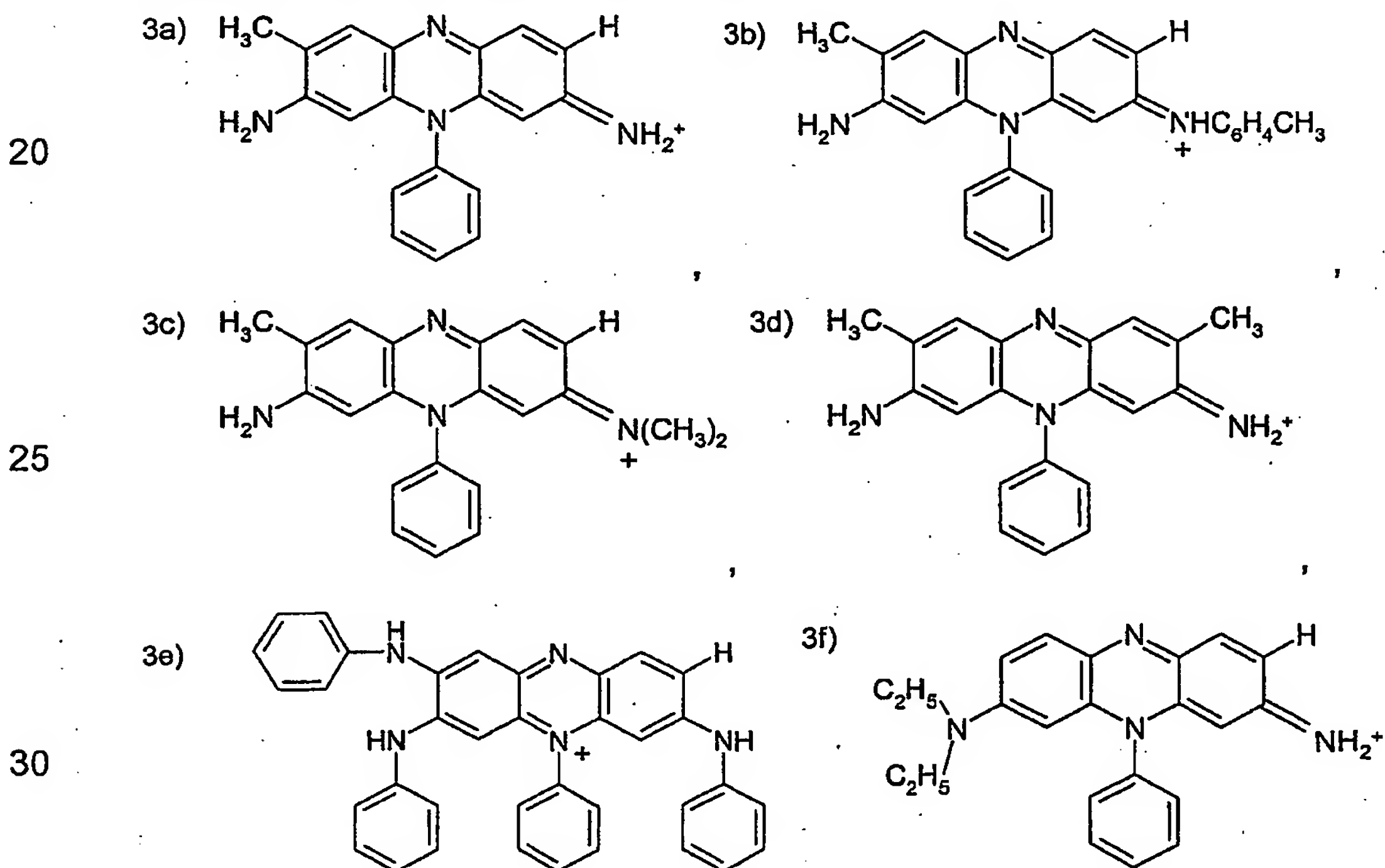
25 In den nachfolgenden Formeln bedeutet Heteroaryl einen ungesättigten mono- oder bicyclischen heterocyclischen Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

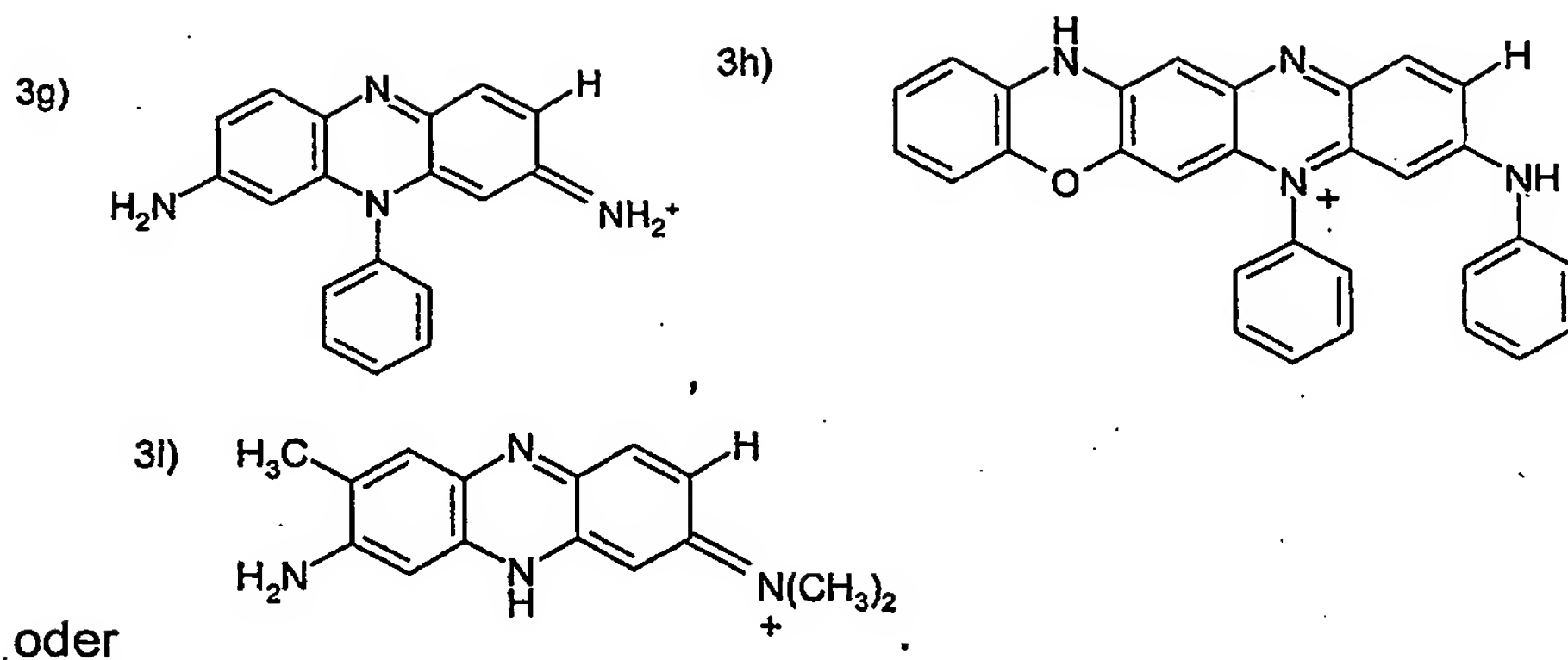
30 Heteroaryl ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isloxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isythiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5-

oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl,
 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder
 -5-yl 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-
 Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-
 2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl,
 5 Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-
 Benzothieryl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-
 Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-
 Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-
 10 Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-
 2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-,
 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-,
 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-
 oder 8-Chinazolinyl.

15

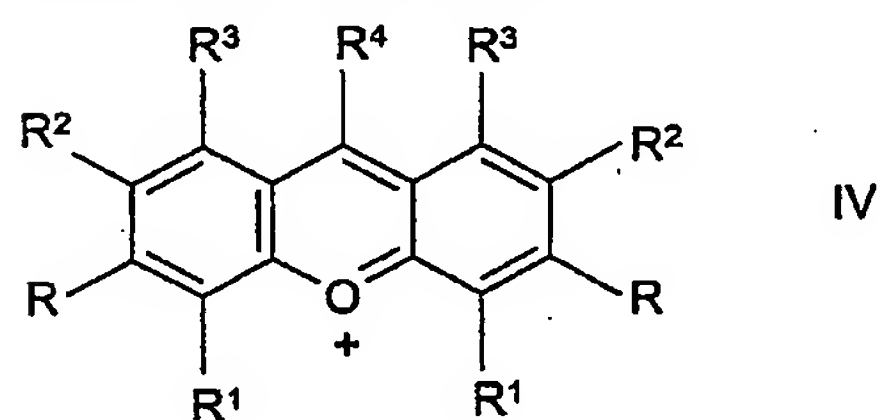
Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ , die auf dem Phenazingrundgerüst
 basieren, sind die folgenden Kationen:





10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

15 Bevorzugte Kationen können durch die Formel IV



beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl, Cl oder Br,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, Cl, Br oder I,

R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br oder I,

R³ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, Cl, Br oder I,

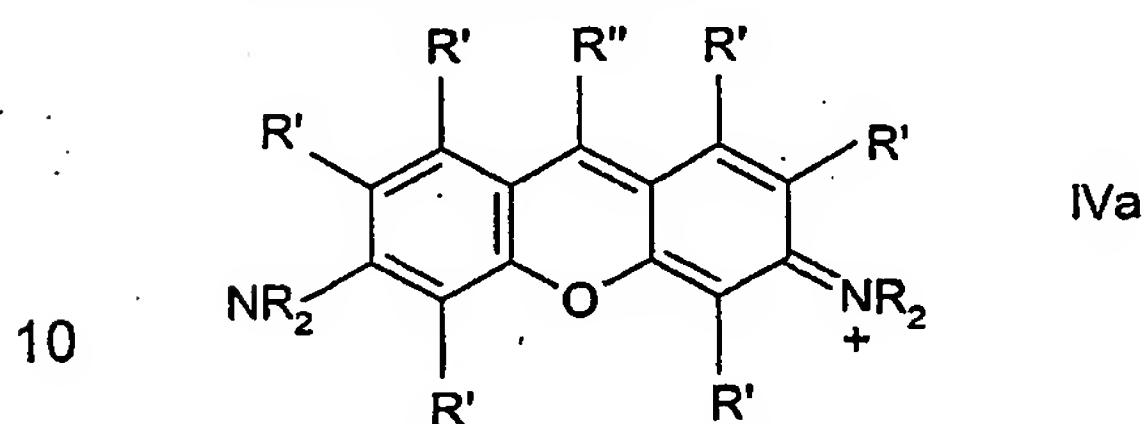
R⁴ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, CH₂C(O)H, COOH, COOAlkyl, COOCycloalkyl, COOAryl, COOHeteroaryl, OAlkyl, Cl, Br oder I

30

bedeutet.

Nebenstehende R, R¹, R², R³ oder R⁴ können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Xanthene sind Verbindungen der Formel IVa



worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder teilweise durch COOH substituiertes Alkyl,

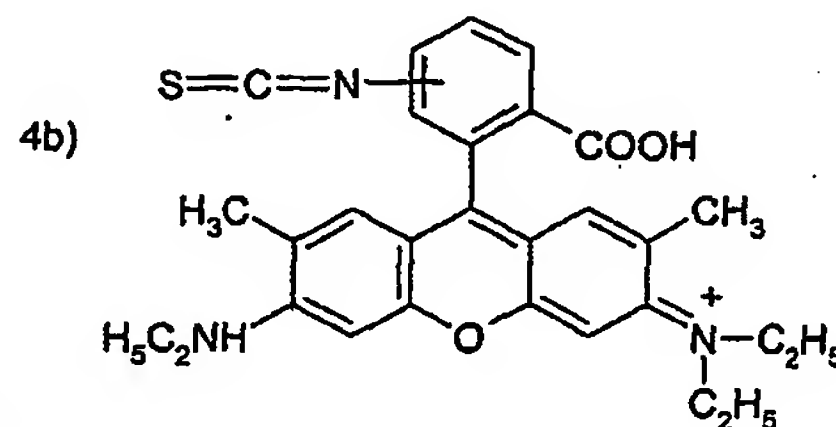
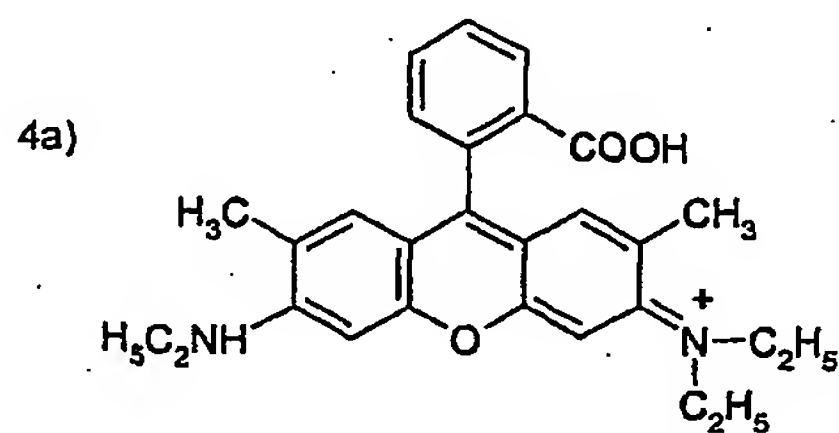
- 15 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aryl-COOR, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl oder N(Alkyl)₂,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, teilweise durch COOR substituiertes Alkyl oder Aryl-COOR, bedeutet.

- 20 R ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt Aryl, das durch mindestens einen Substituenten COOR substituiert ist und gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein kann, wobei Z eine der zuvor bei Aryl angegebenen Bedeutungen hat.

- 25 Nebenstehende R, R' oder R'' können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺, die auf dem Xanthengrundgerüst basieren, sind die folgenden Kationen:

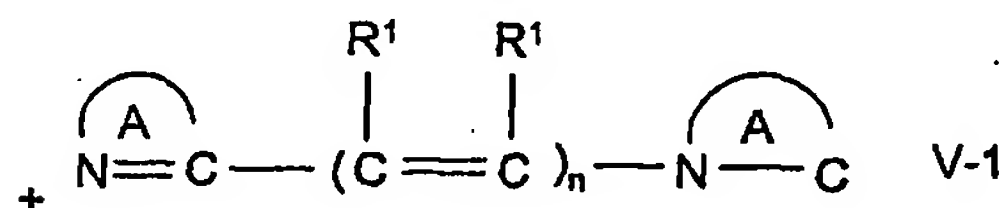


oder

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

Zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe gehören die Cyanin-, Carbocyanin-, Azacarbocyanin-, Diazacarbocyanin-, Triazacarbocyanin-, Hemicyanin- und Diazahemicyanin-Farbstoffe. Die Hemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Styrylfarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden. Die Diazahemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Azofarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden.

Bevorzugte Kationen von Cyaninfarbstoffen können durch die Formel V-1



beschrieben werden, wobei

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

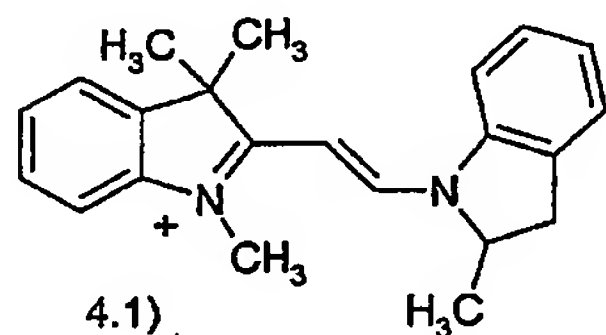
R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch



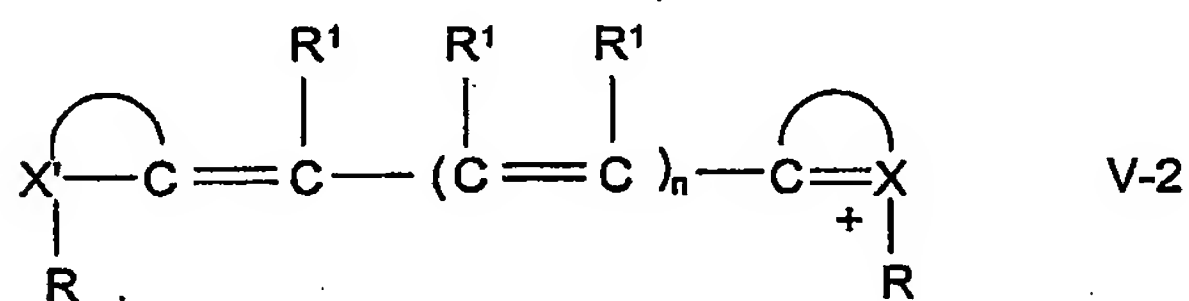
einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

n ist besonders bevorzugt 1.

Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe ist:



Bevorzugte Kationen von Carbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-2



beschrieben werden, wobei

X N, O oder S,

X' N, O, S oder C,

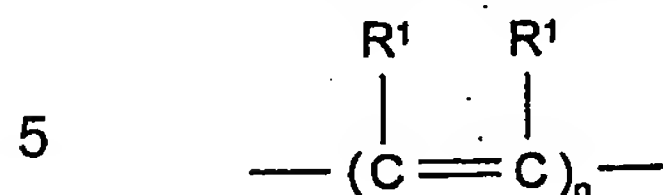
n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

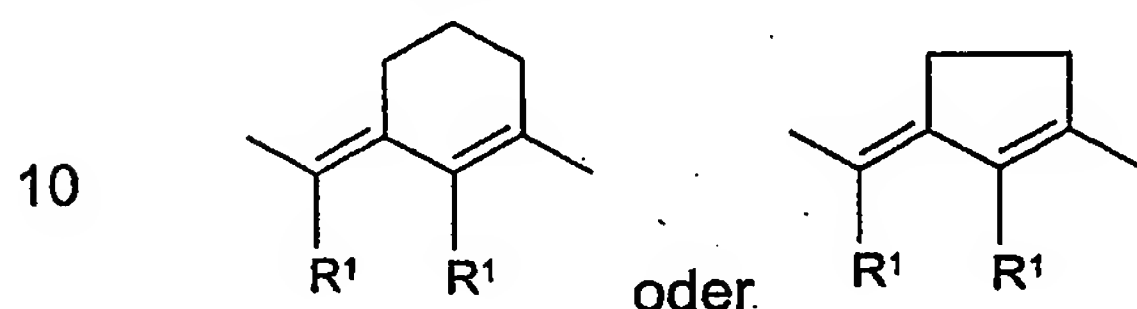
und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

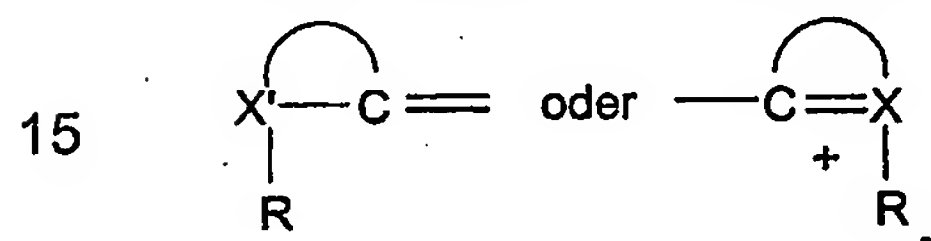
Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel



mit n=2 bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen oder Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

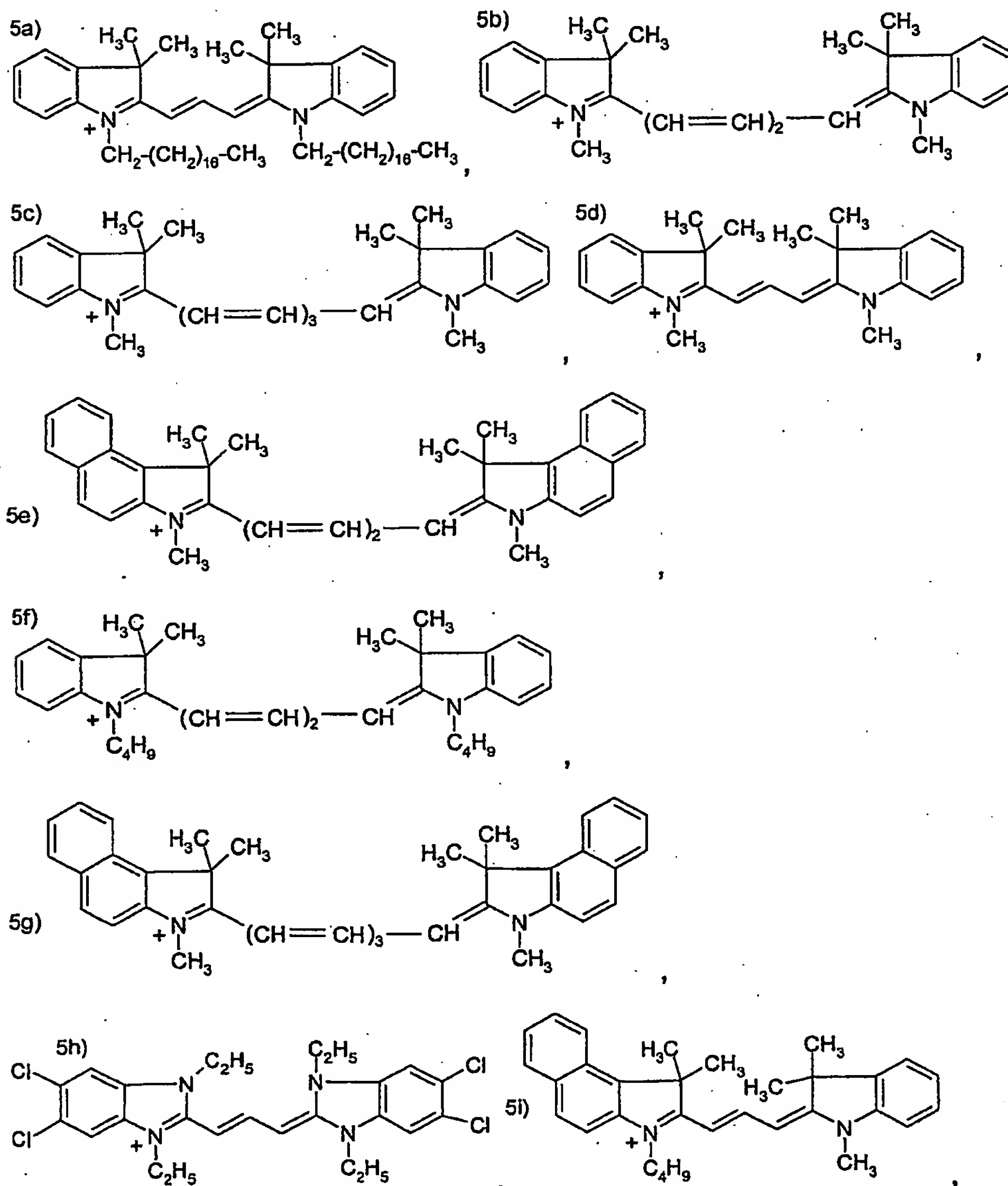
Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, 1,1-Dimethyl-1H-benzo[e]indol, Benzo[cd]indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzimidazol oder Benzopyridin, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl oder Cl.

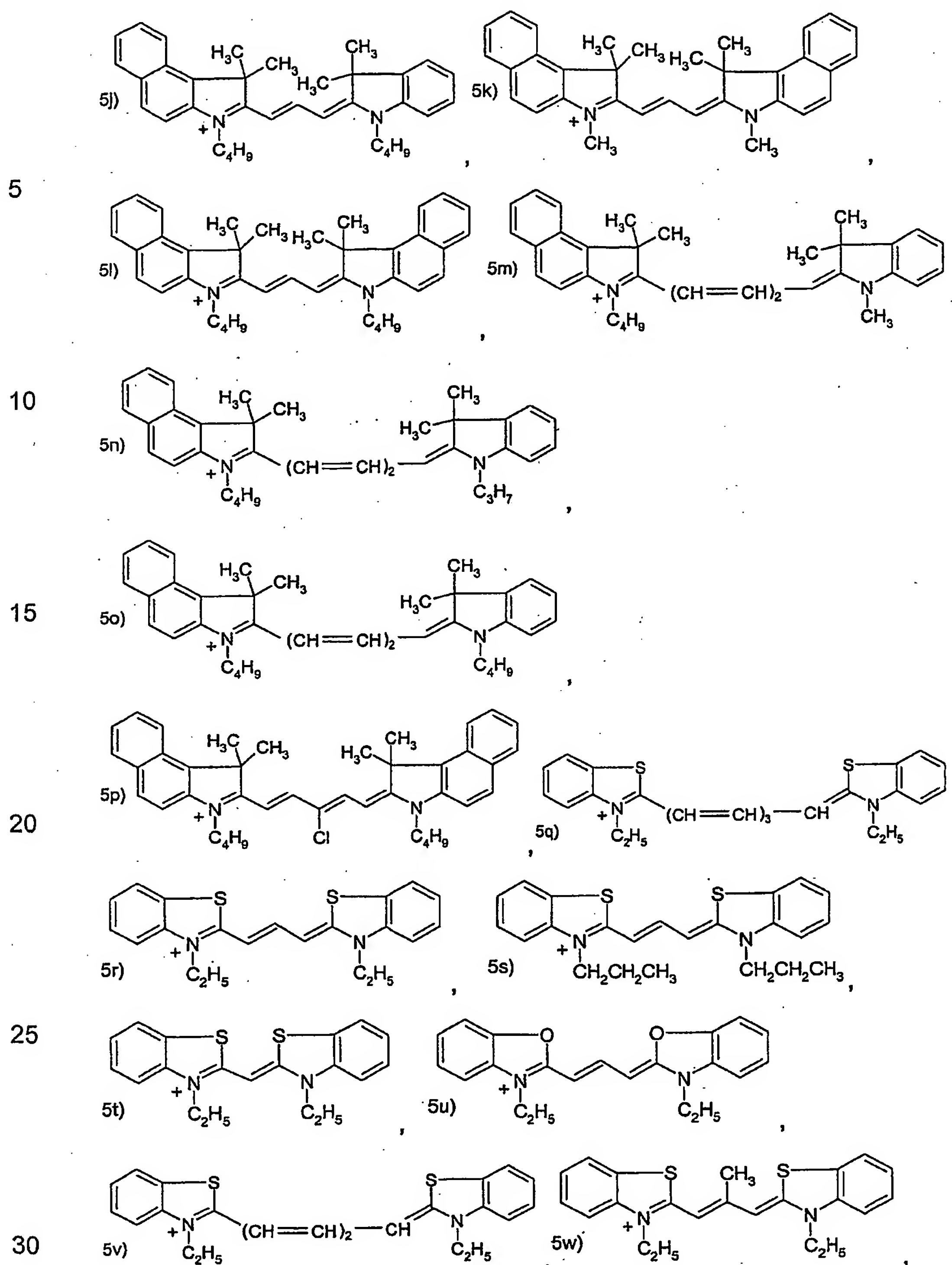
n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

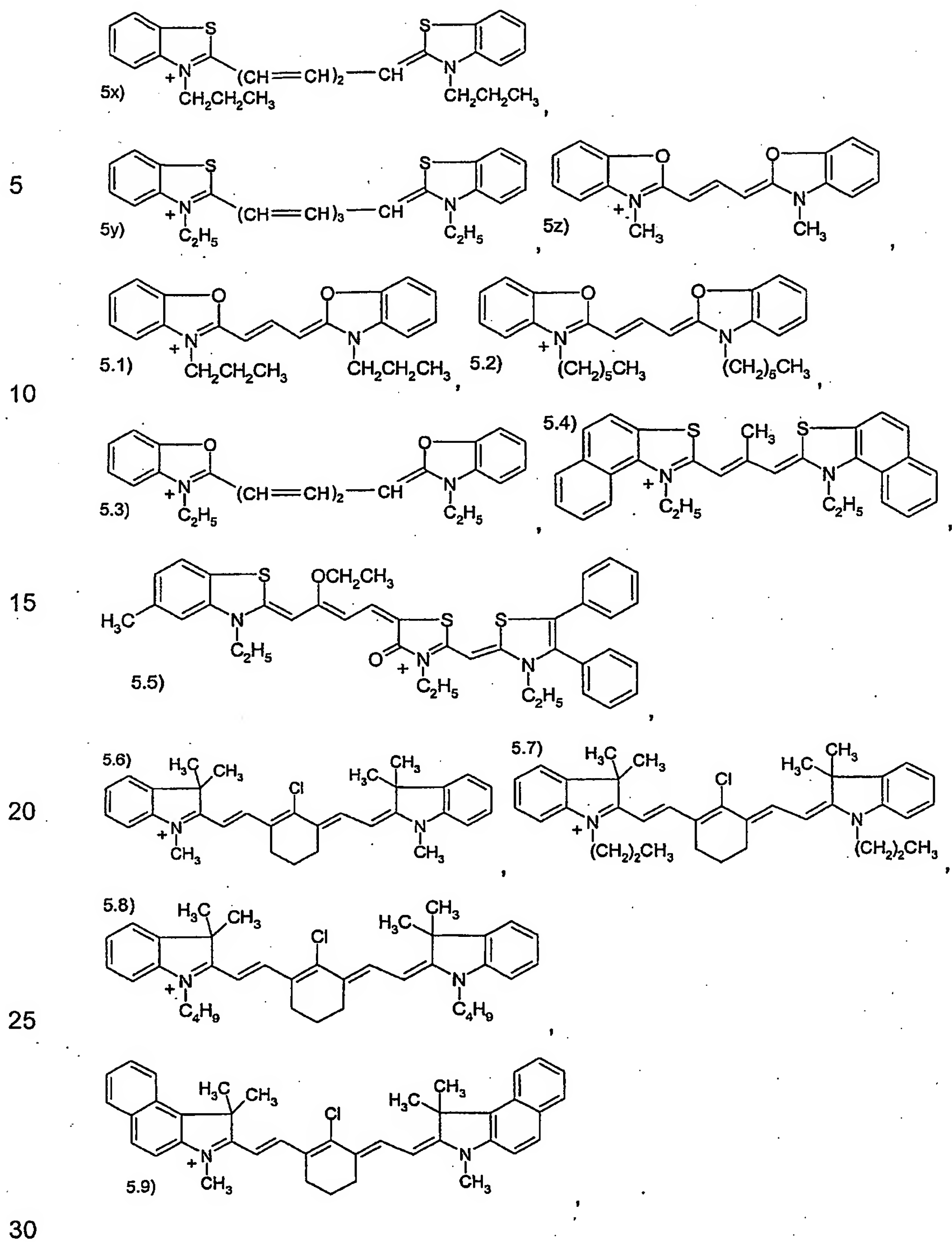
R¹ in Formel V-2 ist bevorzugt Alkyl, Cl, OAlkyl, OAryl, SAryl oder Aryl.

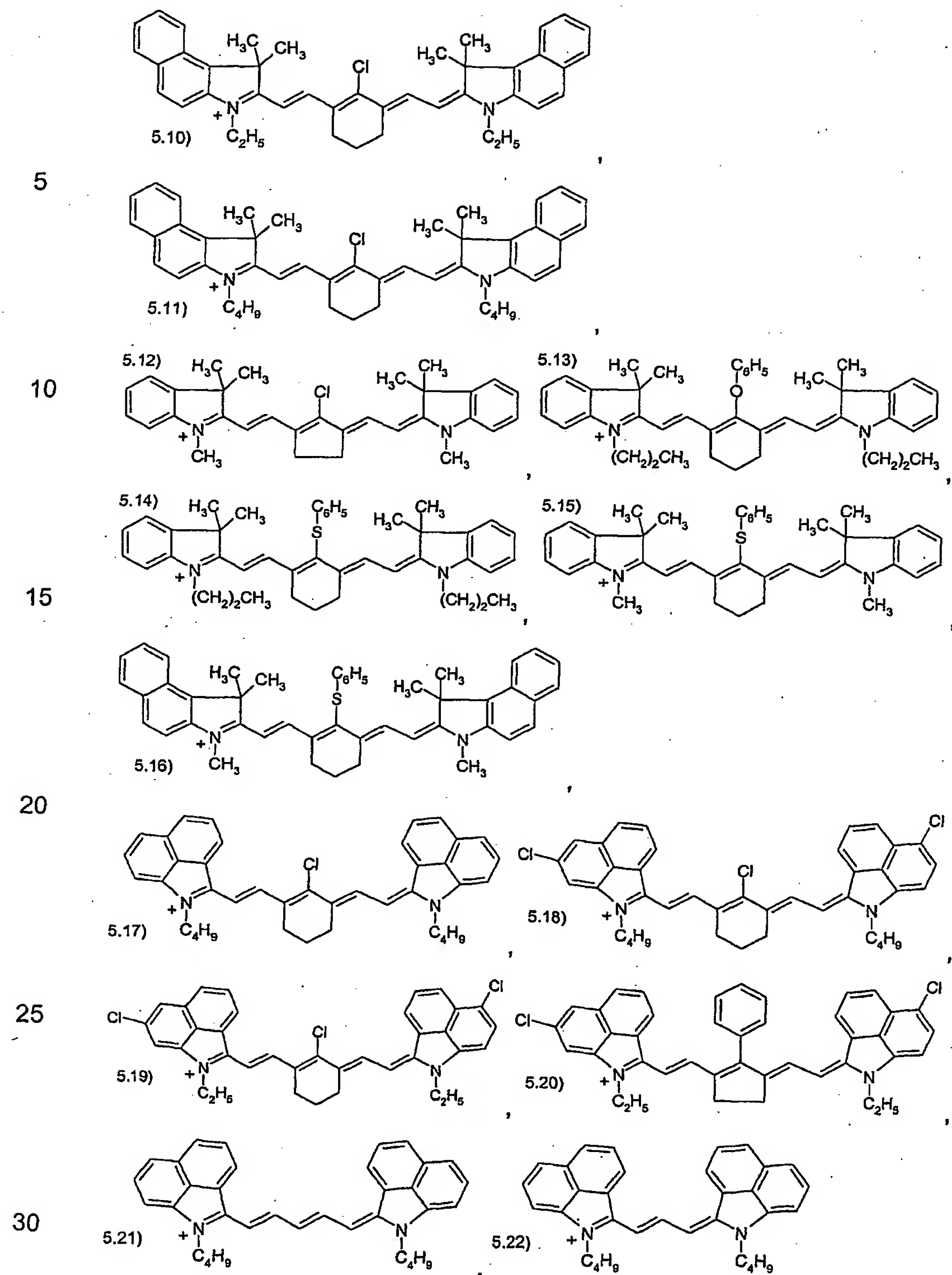
R ist jeweils unabhängig in Formel V-2 bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, wobei das jeweilige Alkyl gegebenenfalls durch SO₃H oder COOH substituiert sein kann.

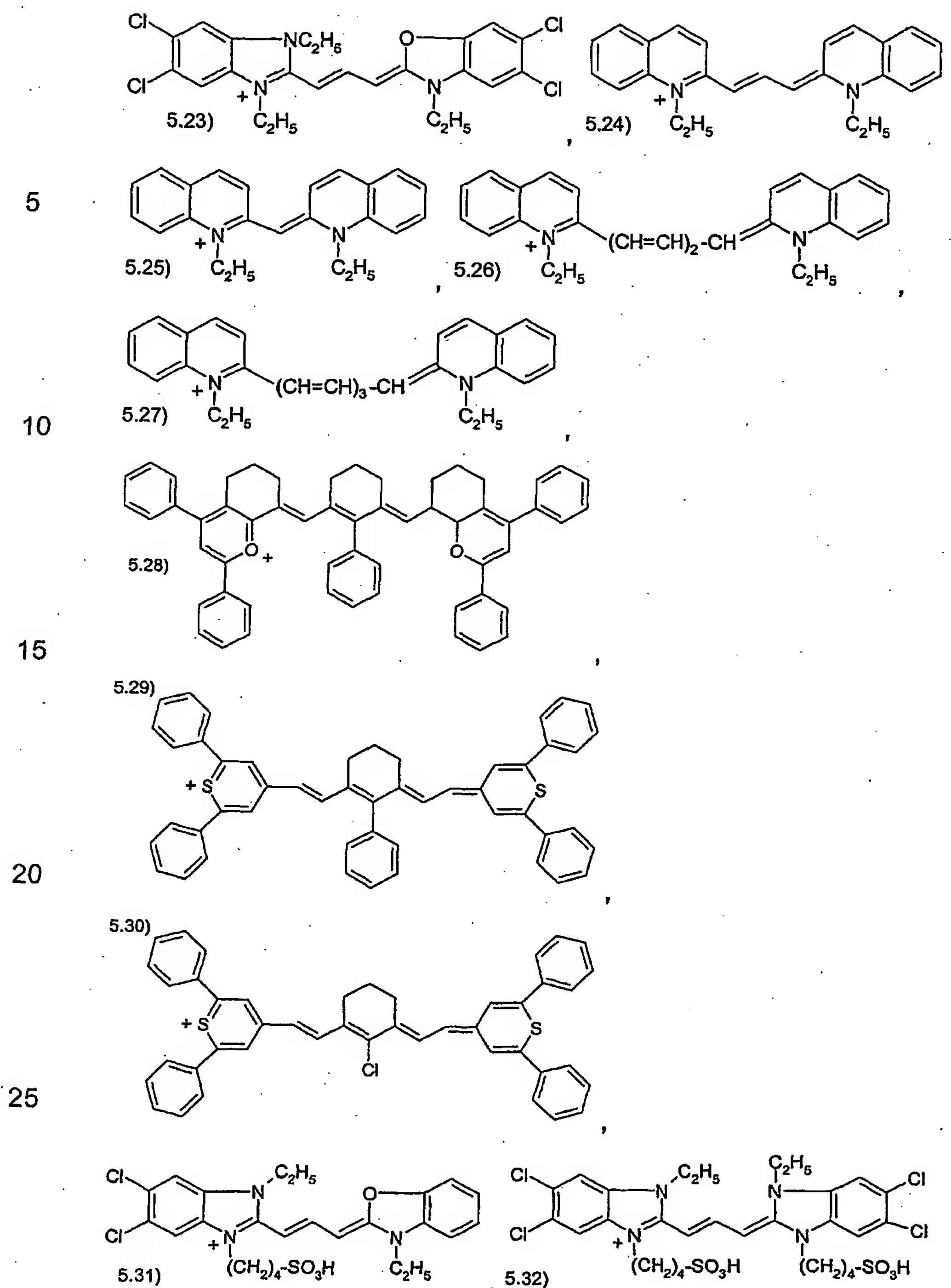
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Carbocyaninfarbstoffe sind:

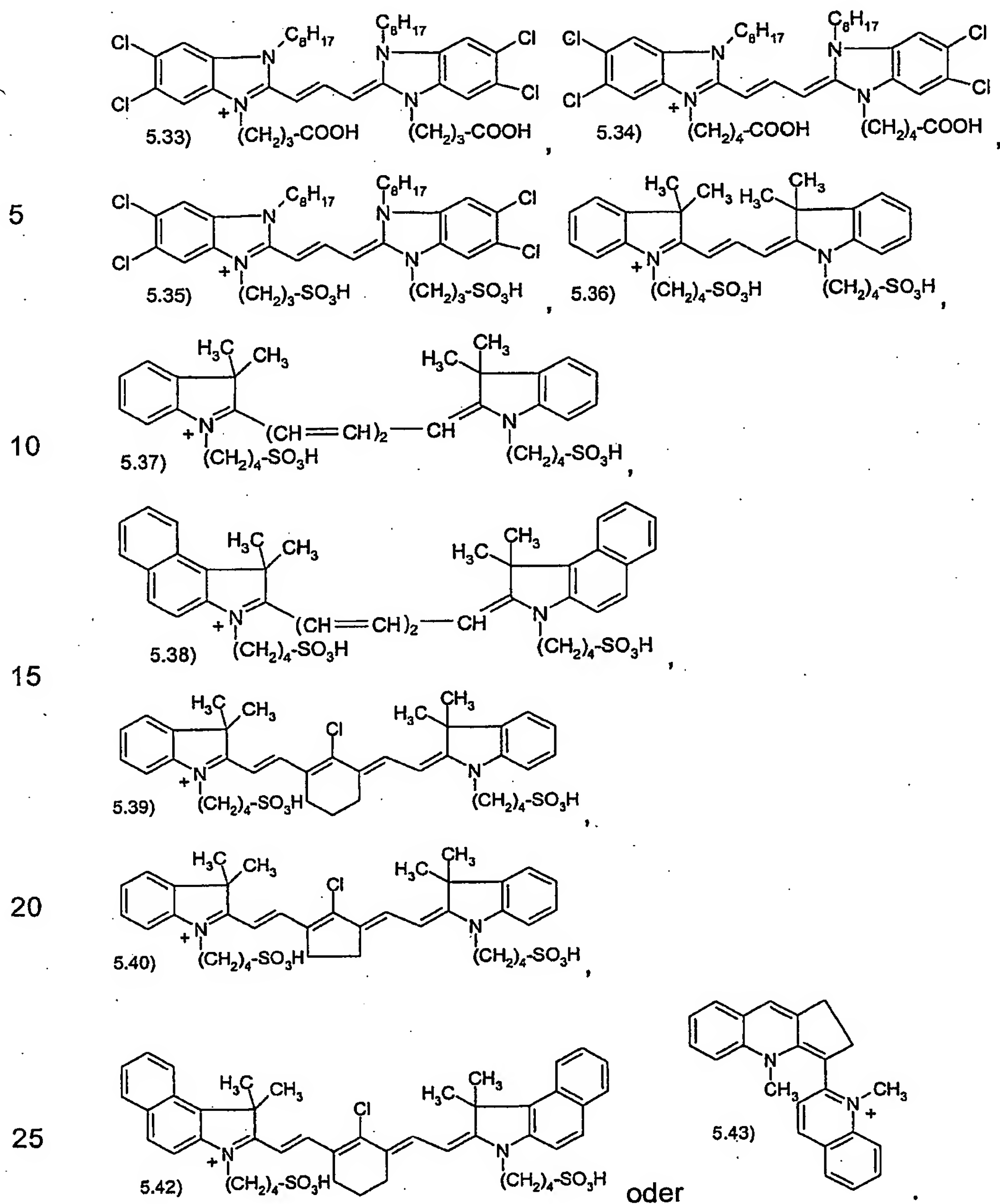




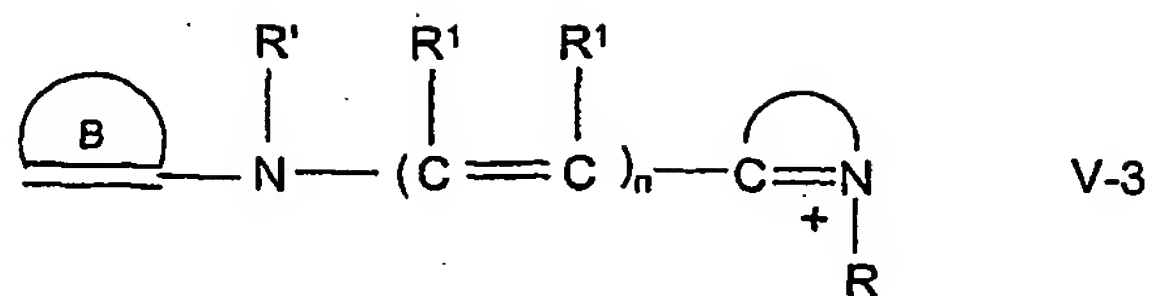








Bevorzugte Kationen von Azacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-3



beschrieben werden, wobei

5

n 1 oder 2,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

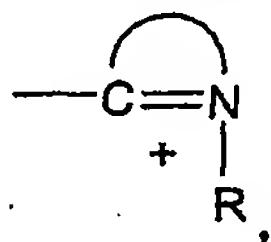
10

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAlyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

15

Die jeweiligen Radikale R und/oder R^1 können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



20

bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z , wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

25

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch

30 zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen

oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

Das Ringsystem, dargestellt durch

5



10

bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern oder einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der carbo- oder heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Aryl.

n ist bevorzugt 1.

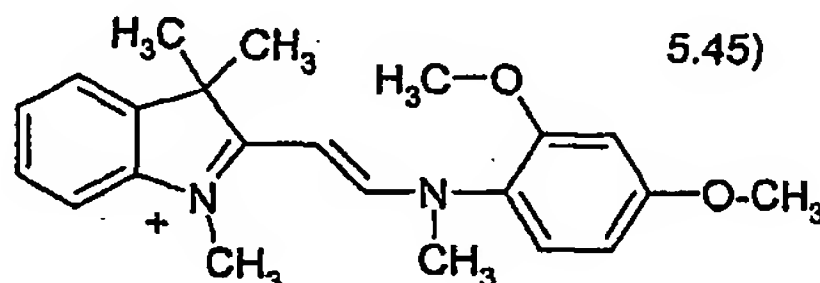
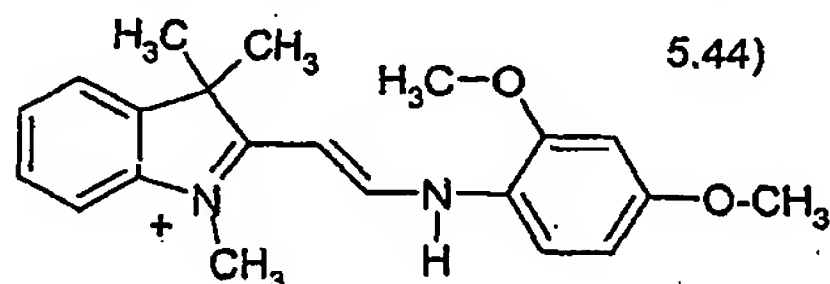
15

R¹ in Formel V-3 ist bevorzugt H oder Alkyl.

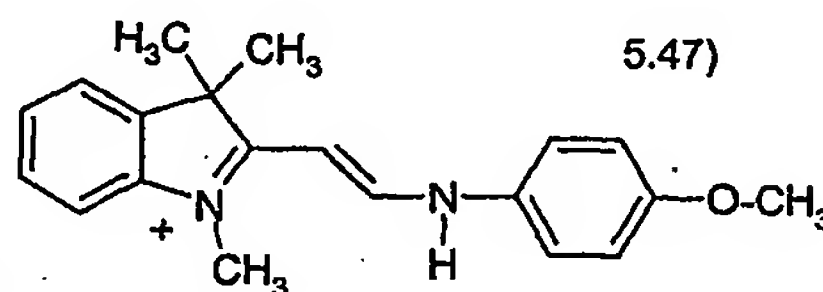
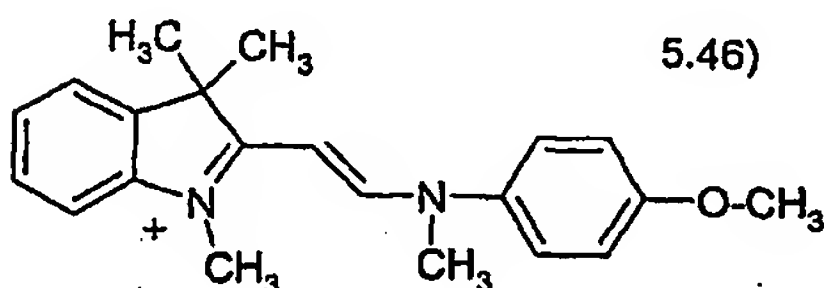
R ist in Formel V-3 bevorzugt Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azacarbocyaninfarbstoffe sind:

20



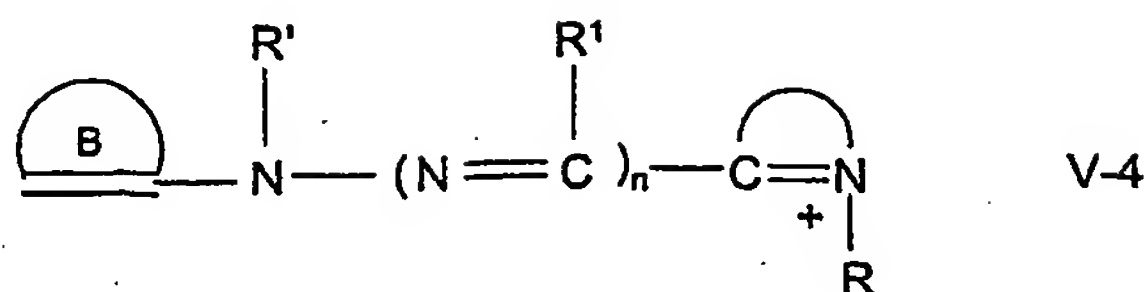
25



oder

Bevorzugte Kationen von Diazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-4

30



beschrieben werden, wobei

5

$n = 1$,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

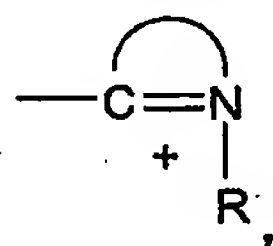
10

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R und/oder R^1 können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

15

Das Ringsystem, dargestellt durch



20

bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z , wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

25

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen

30

oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

Das Ringsystem, dargestellt durch

5



bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.

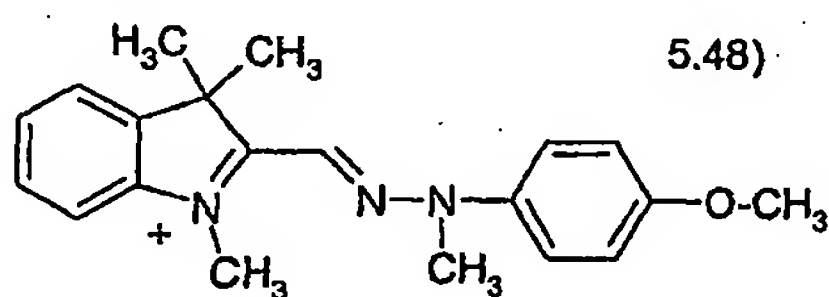
10

R¹ in Formel V-4 ist bevorzugt H oder Alkyl.

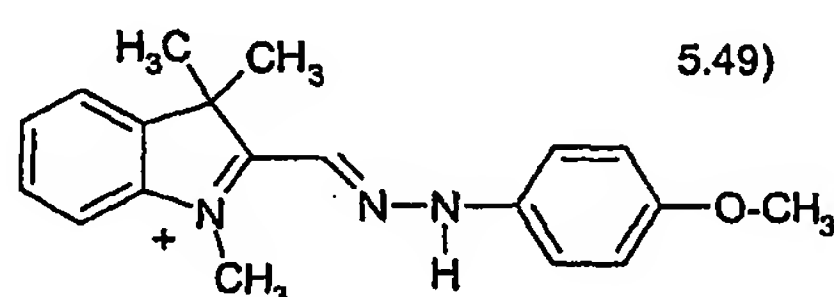
R in Formel V-4 ist bevorzugt Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazacarbocyaninfarbstoffe sind:

15

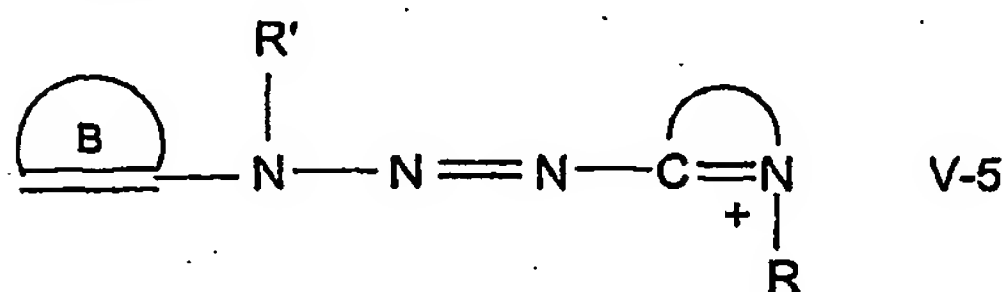


oder



20

Bevorzugte Kationen von Triazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-5



25

beschrieben werden, wobei

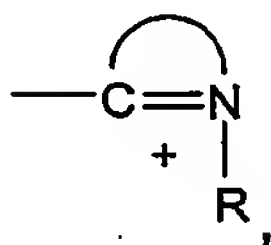
R' Wasserstoff oder Alkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R und/oder R' können jeweils mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

30

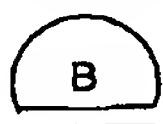
Das Ringsystem, dargestellt durch



5 bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10 Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist Benzothiazol.

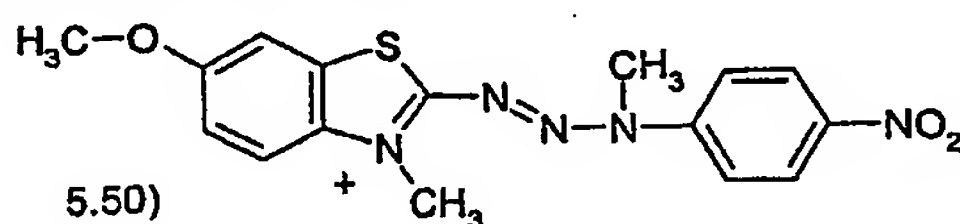
Das Ringsystem, dargestellt durch



20 bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl. R ist in Formel V-5 bevorzugt Alkyl.

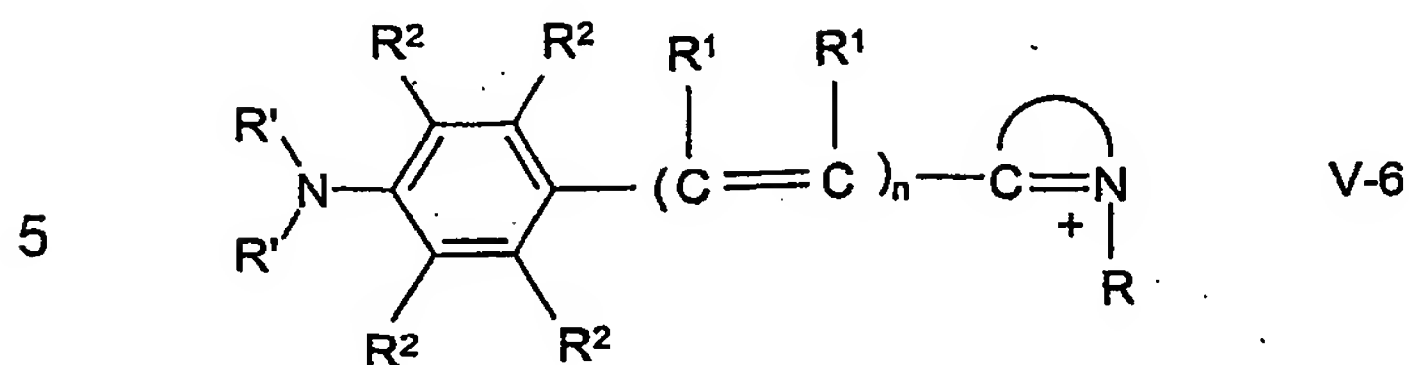
25

Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Triazacarbocyaninfarbstoffe ist:



30

Bevorzugte Kationen von Hemicyaninfarbstoffen können durch die Formel V-6



beschrieben werden, wobei

n 1, 2, 3, 4 oder 5,

R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

10 R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

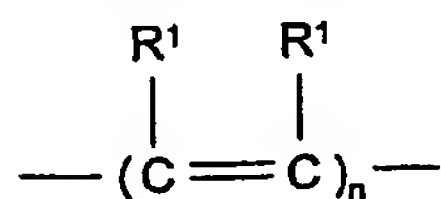
R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO₂, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂

und

15 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

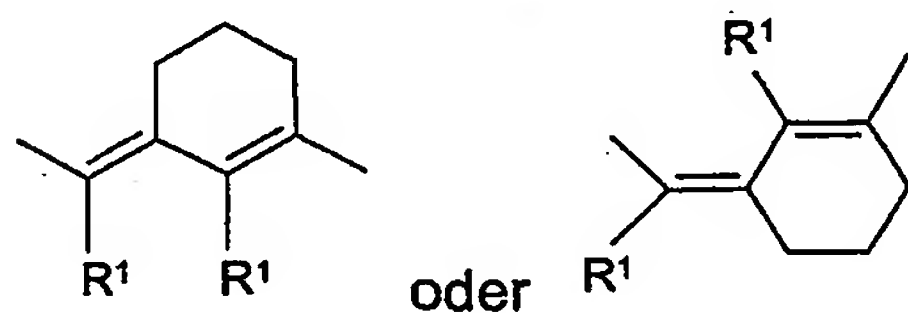
Die jeweiligen Radikale R, R¹ und/oder R² können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder

20 Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel



mit n=2 bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise

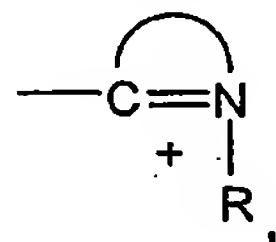
25



wobei das Cyclohexen gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor

30 beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem, dargestellt durch



5 bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10 Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Pyridin oder Chinolin, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl.

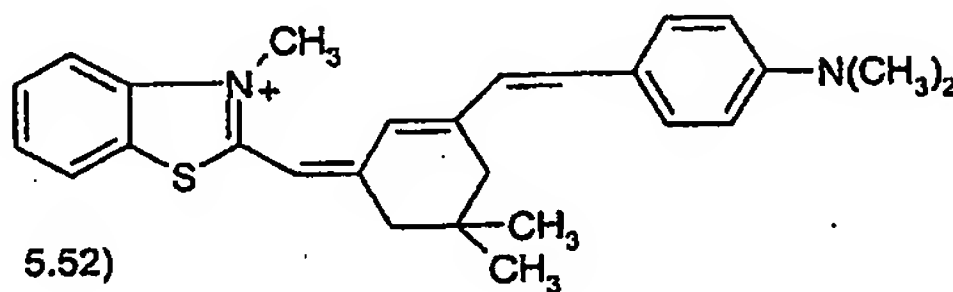
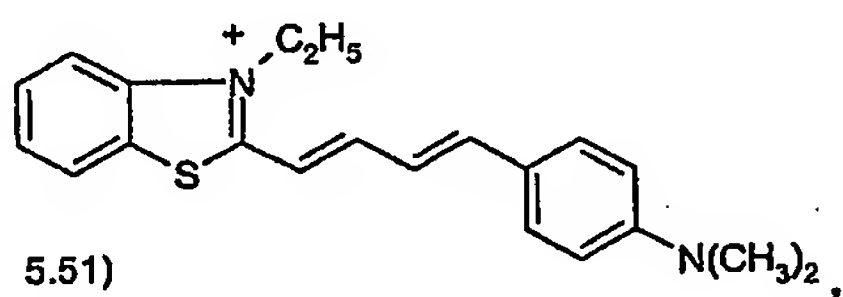
20 n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

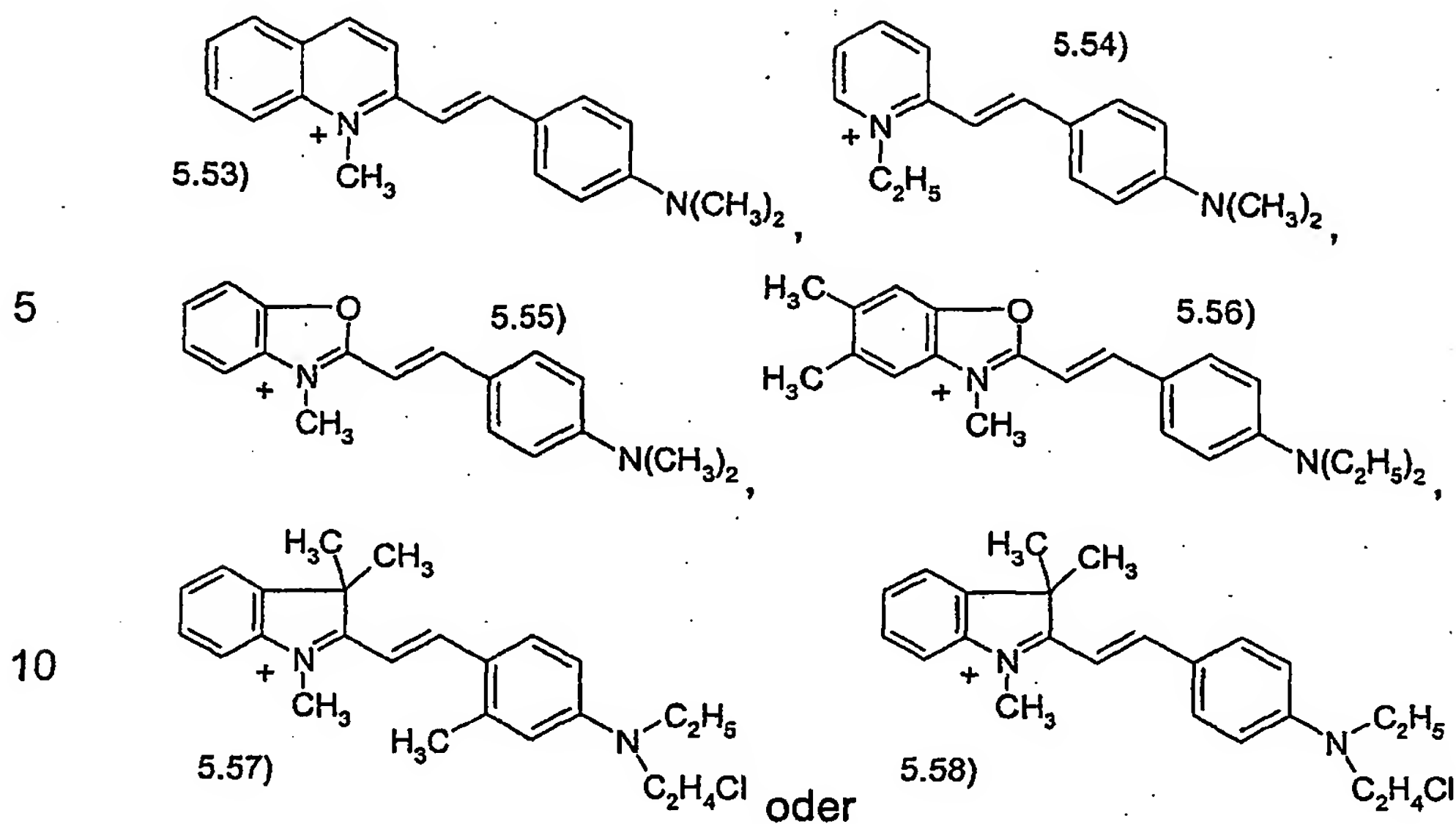
R¹ in Formel V-6 ist bevorzugt Wasserstoff.

R² ist bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl.

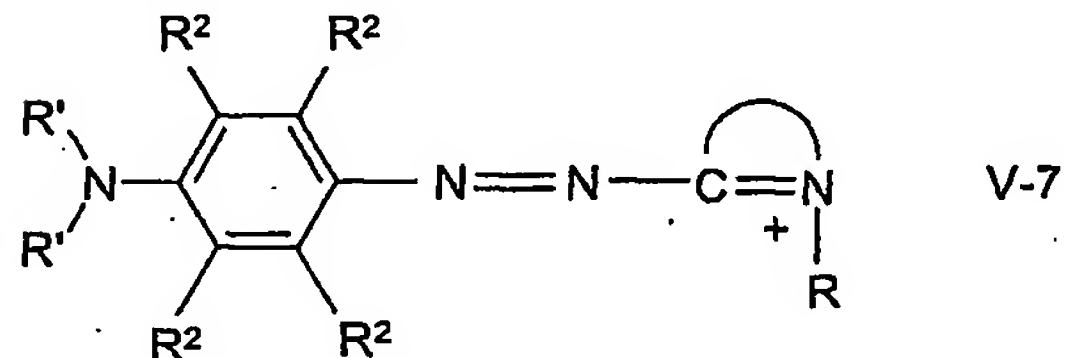
R in Formel V-6 ist bevorzugt Alkyl.

25 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Hemicyaninfarbstoffe sind:





Bevorzugte Kationen von Diazahemicyaninfarbstoffen können durch die Formel V-7



beschrieben werden, wobei

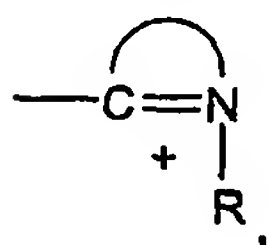
R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO₂, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R, R' und/oder R² können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

5

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

10

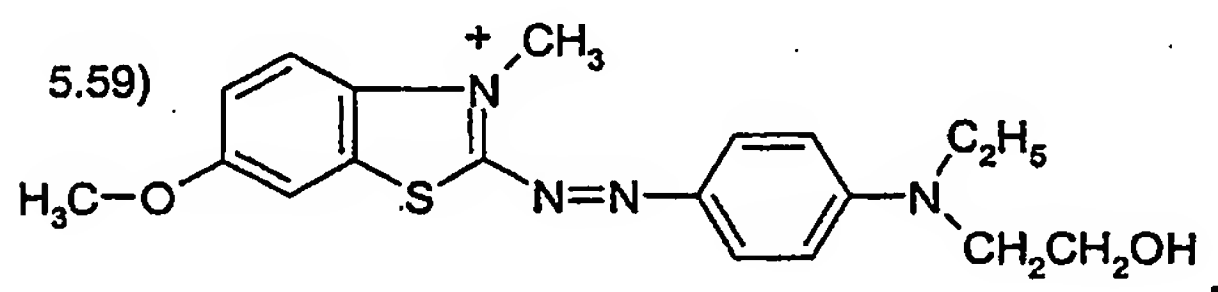
Besonders bevorzugte Ringsysteme sind Thiazol, Benzothiazol, Imidazol, Pyridin, Indazol oder 1,2,4-Triazol, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl. R² ist bevorzugt Wasserstoff.

15

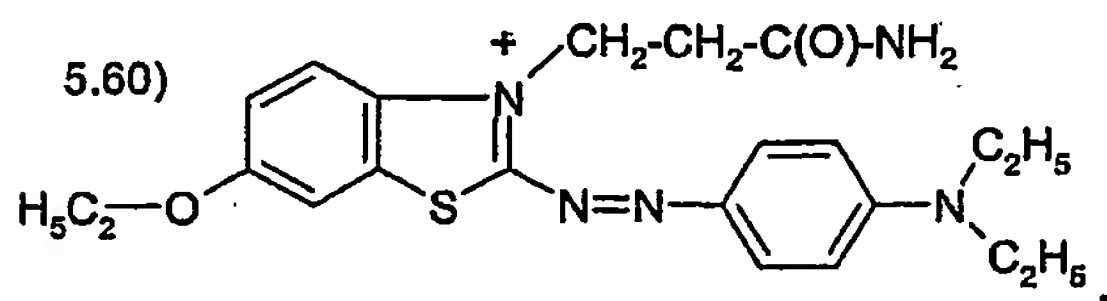
R ist jeweils unabhängig in Formel V-7 bevorzugt Alkyl oder durch CONH₂ substituiertes Alkyl.

20

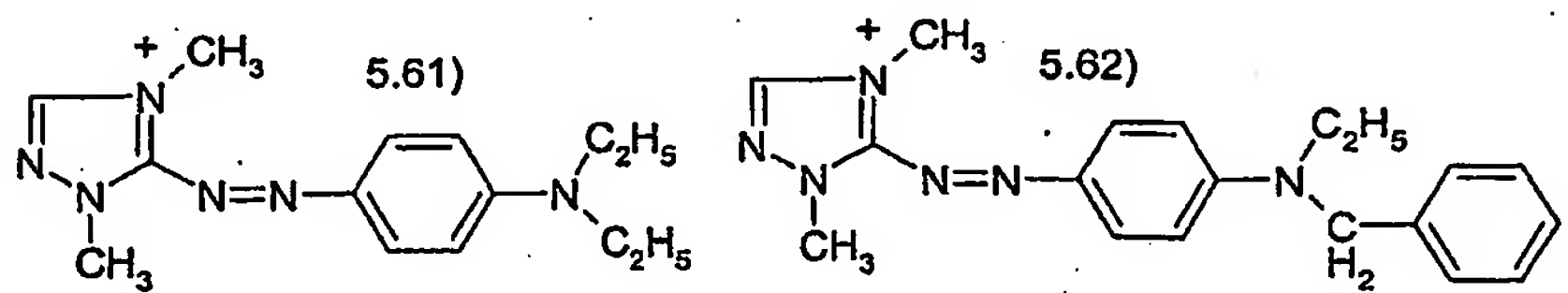
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazahemicyaninfarbstoffe sind:

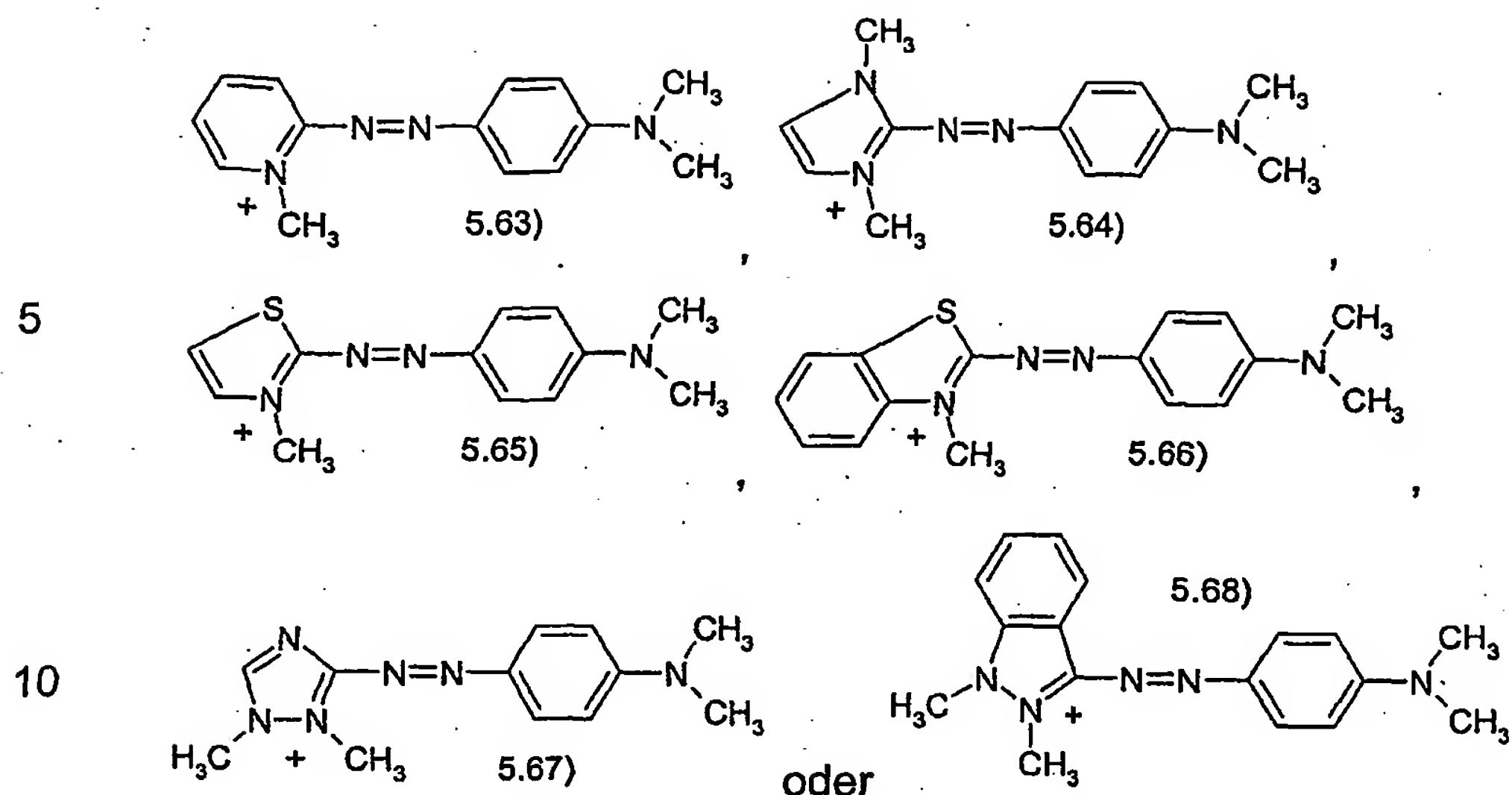


25



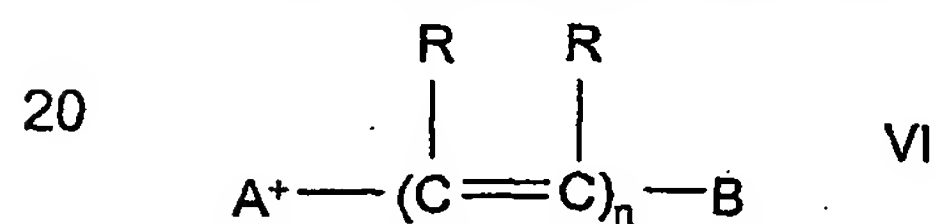
30





Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VI

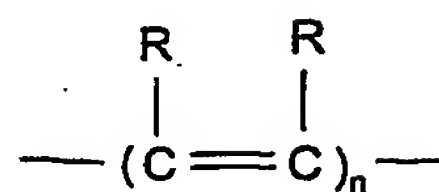


beschrieben werden, worin A⁺ ein positiv geladener heterocyclischer Rest, wie zuvor bei Heteroaryl definiert, ist, der teilweise gesättigt sein kann, und B ein carbo- oder heterocyclischer Rest bedeutet, wobei jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten sind,

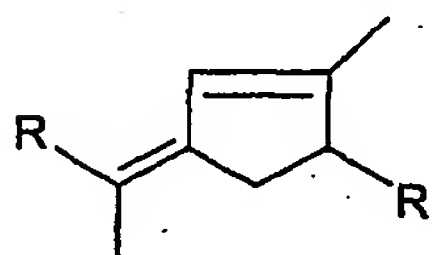
n 1, 2 oder 3 und

R jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br oder Alkyl bedeutet, wobei nebeneinanderstehende R gegebenenfalls einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest bilden können.

Für den Auszug der Formel



mit $n=2$ bedeutet das, dass sich ein Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



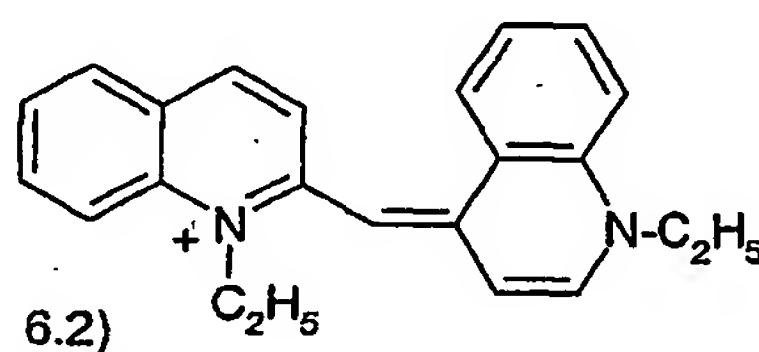
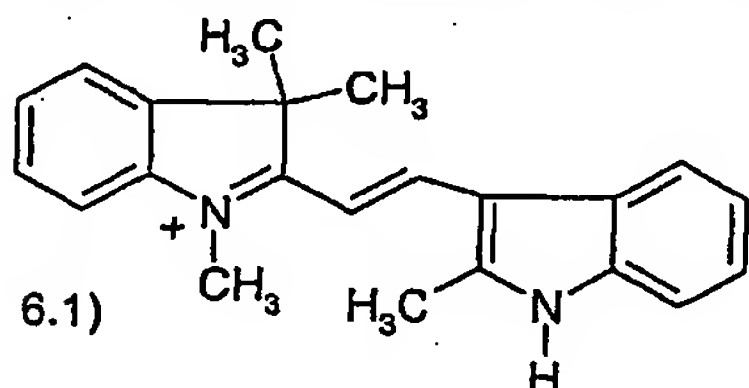
wobei das Cyclopenten gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Hemicyaninfarbstoffe, wie zuvor definiert, sind ausgeschlossen.

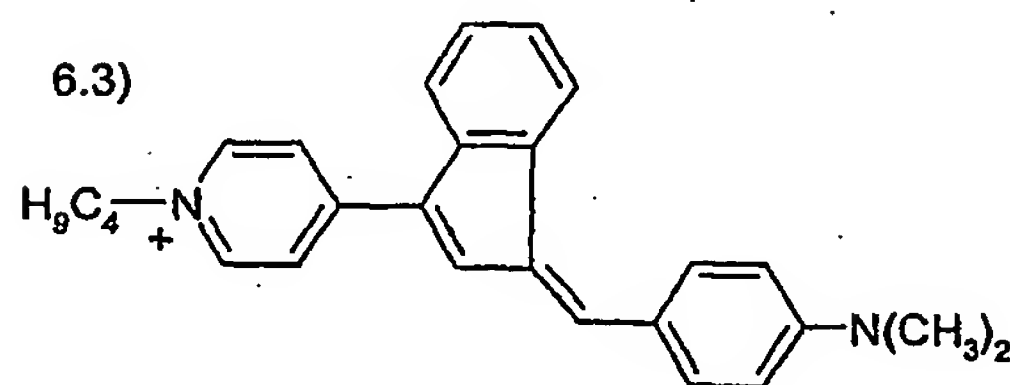
R bedeutet bevorzugt H.

Bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Styrylfarbstoffe sind:

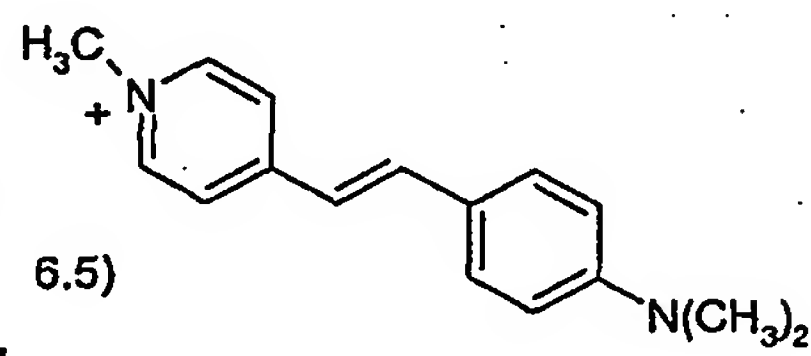
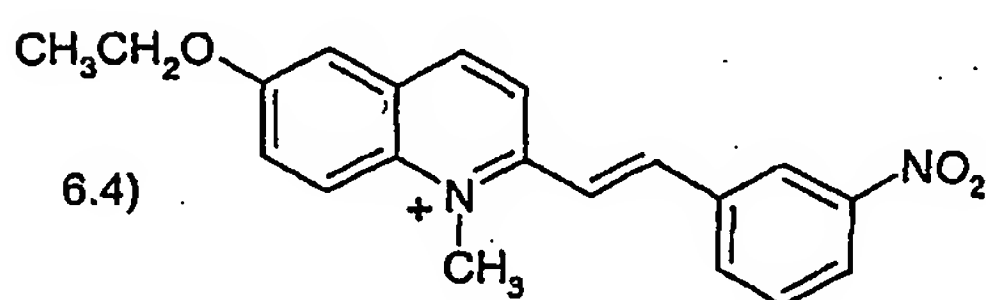
15



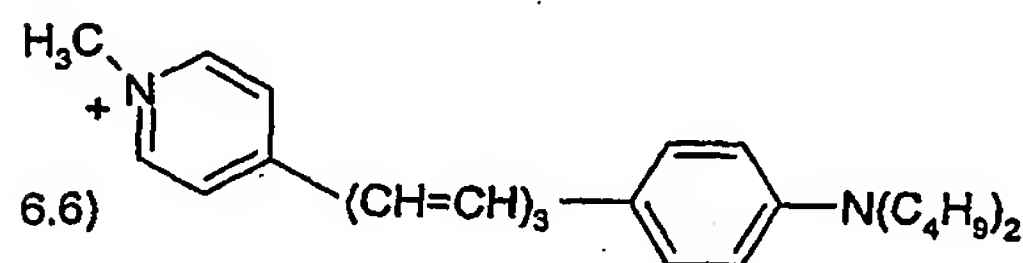
20



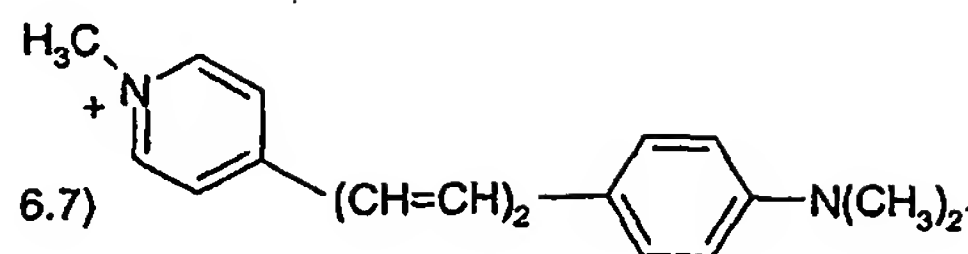
25



30



oder



- 5 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines kationischen Azofarbstoffs ist.

- 10 Bevorzugte Kationen können durch die Formel VII



beschrieben werden,

- 15 worin R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl ist, wie zuvor definiert, und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist.

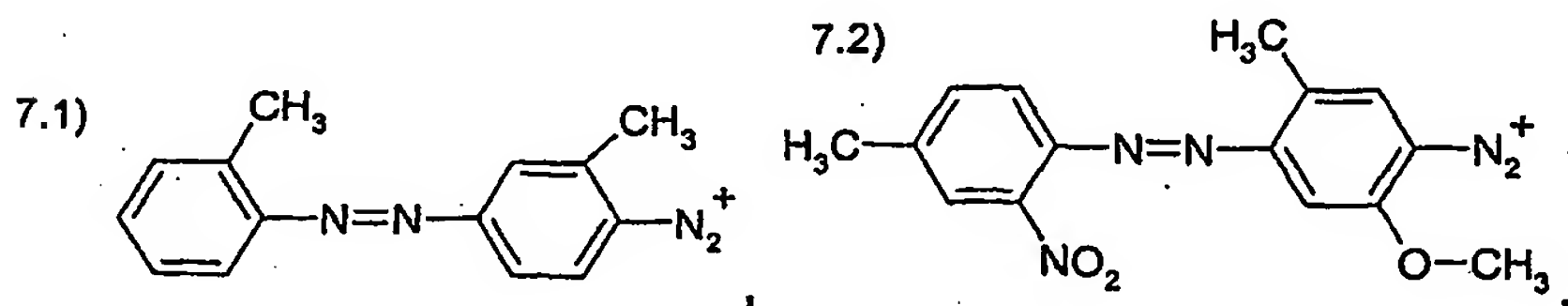
Enthält das Farbstoffmolekül 2 Azogruppen, so entsteht ein Bisazofarbstoff, bei 3 Azogruppen ein Triazofarbstoff.

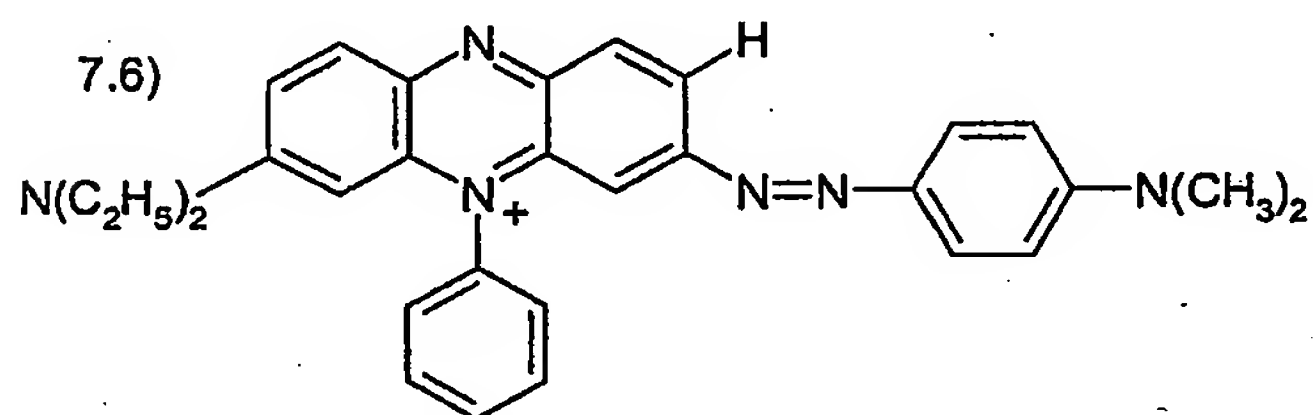
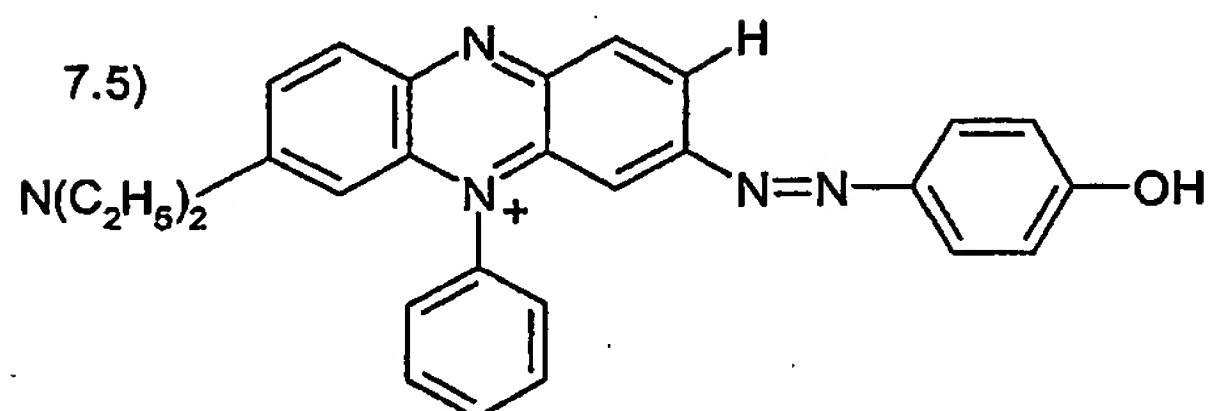
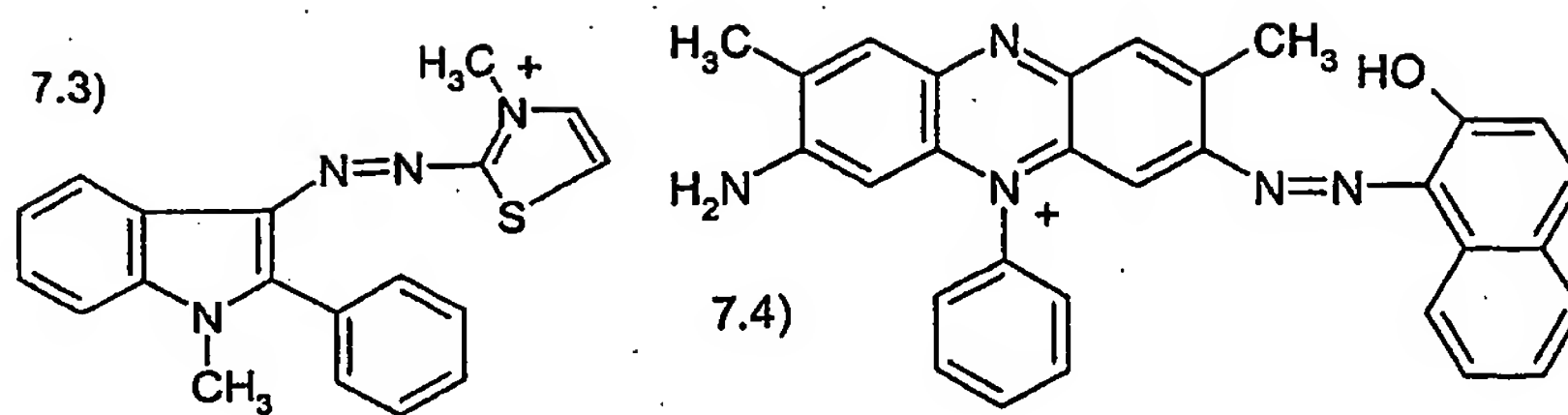
Diazahemicyaninfarbstoffe sind hierbei ausgeschlossen.

- 20 R' ist besonders bevorzugt durch N₂⁺-substituiertes Phenyl, wobei der Phenylring weiter durch Alkyl oder OAlkyl substituiert sein kann, Thiazolyl oder Phenazinyl.

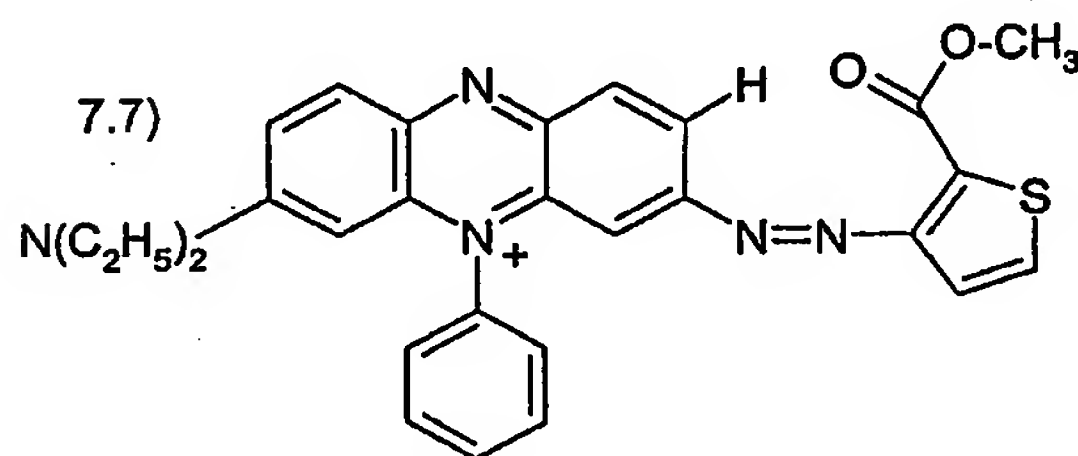
R ist besonders bevorzugt Aryl oder Thienyl.

- 25 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azofarbstoffe sind:



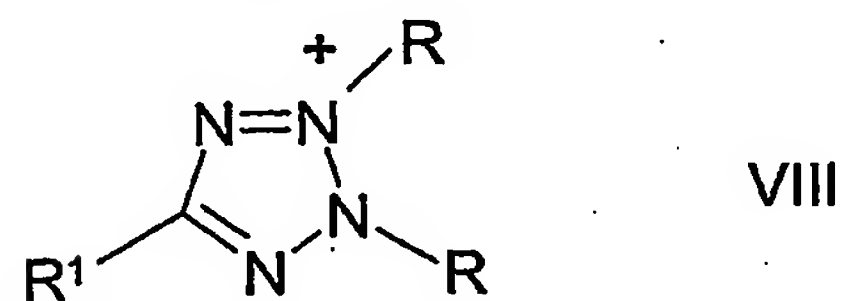


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁺ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VIII



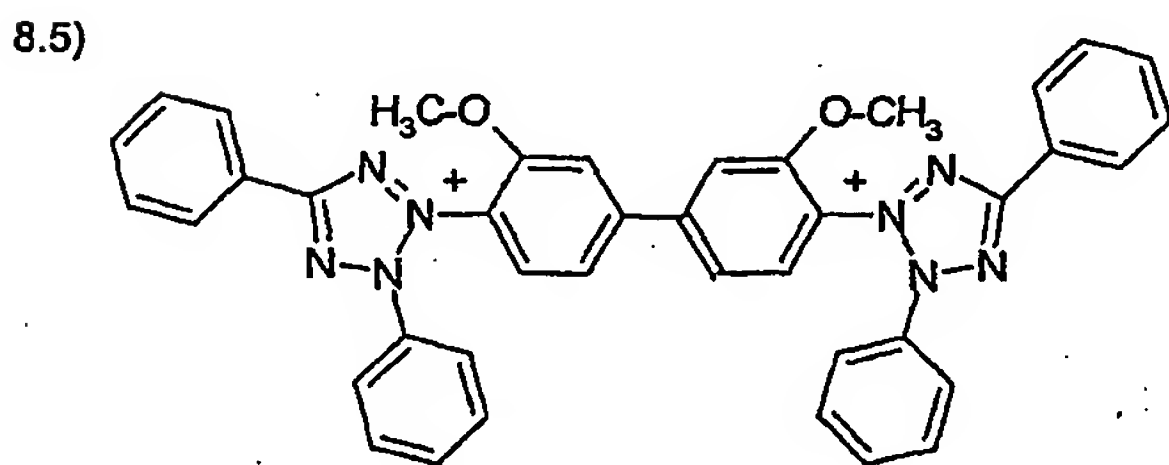
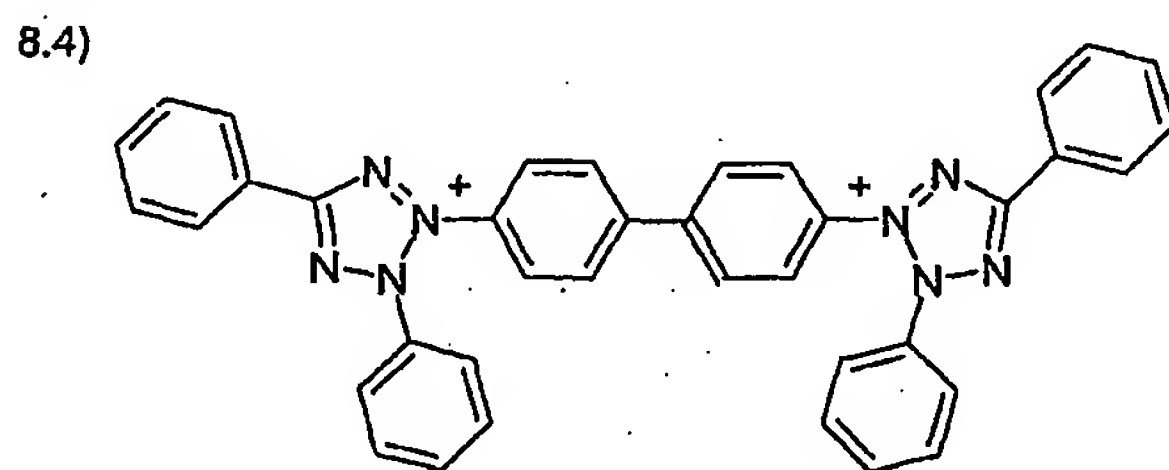
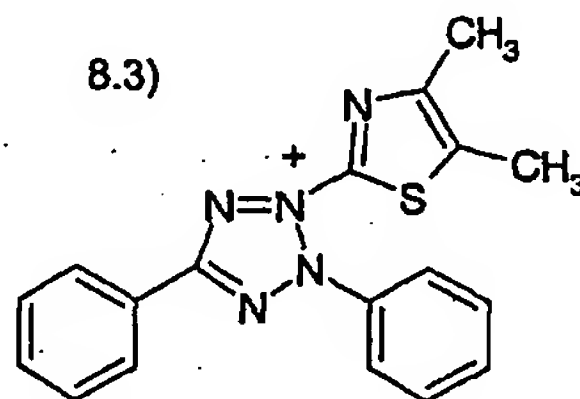
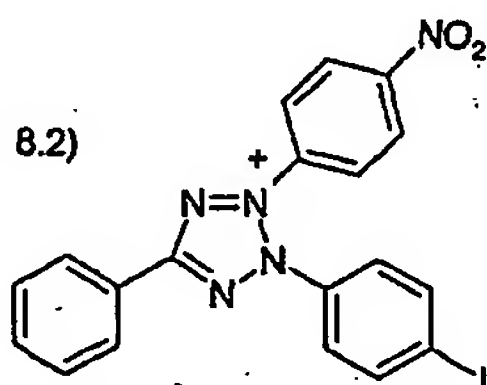
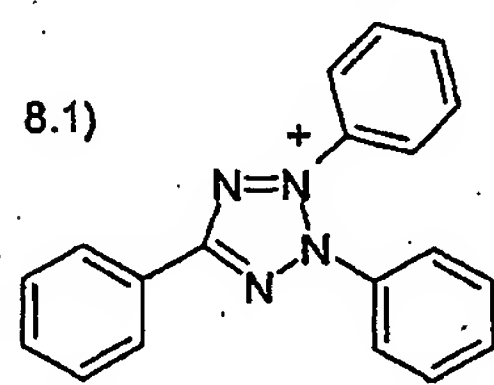
beschrieben werden,

R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl und
 R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl,
 Cycloalkenyl, OH, SH, OAlkyl, SAlkyl, SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl, COOH,
 COOAlkyl, COOAryl, C(O)-Aryl, C(O)-Alkyl, C(O)-Heteroaryl, C(O)NHAalkyl,
 5 C(O)NHAryl, C(O)N(Alkyl)(Aryl), C(O)N(Alkyl)₂, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂,
 NHAryl, N=NOH, N=NOAlkyl, N=N-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOAryl,
 NHSO₂Alkyl, NHSO₂Aryl, CN, F, Cl oder Br bedeutet.

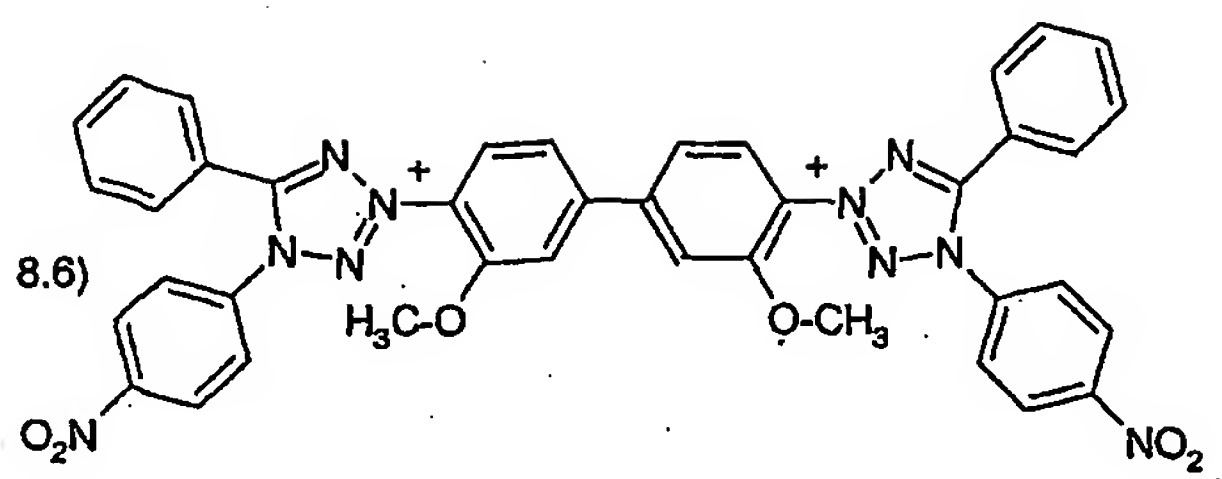
Besonders bevorzugt ist R¹ Phenyl und R jeweils unabhängig voneinander
 10 Aryl oder Heteroaryl.

Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch
 Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der
 15 Tetrazoliumfarbstoffe sind:

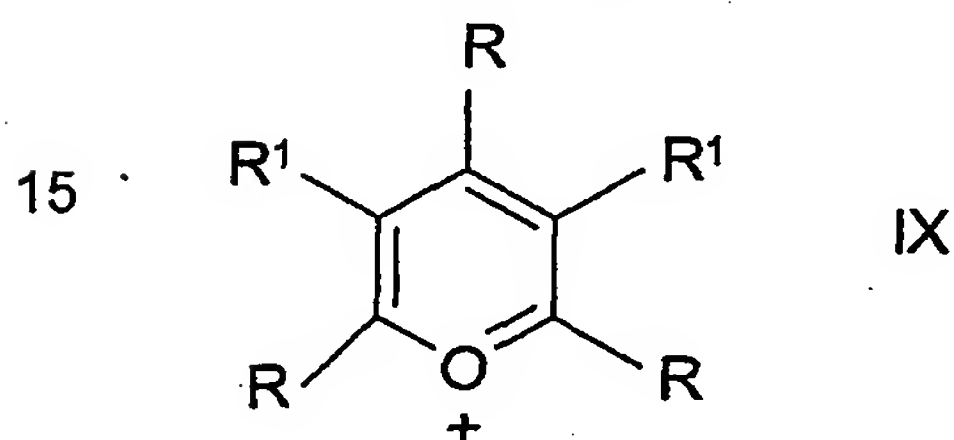


oder



10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Pyrylium-Kationen können durch die Formel IX



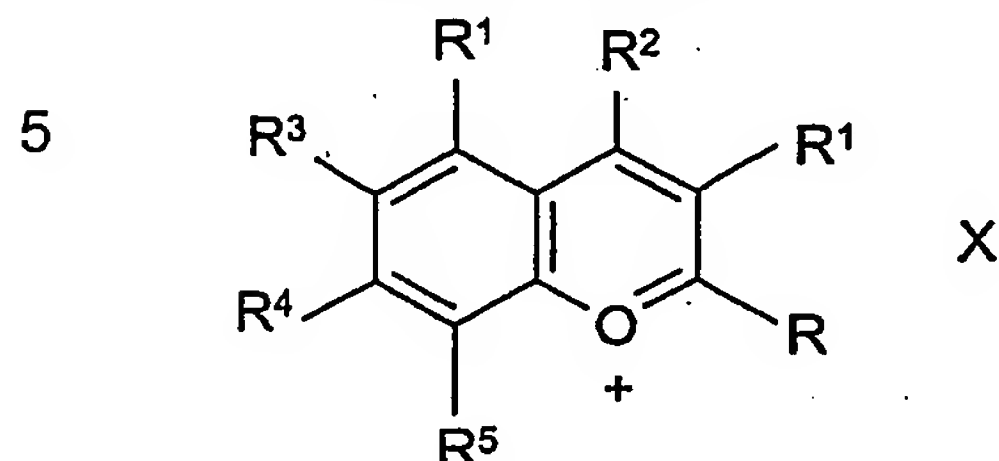
beschrieben werden, worin

20 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br und R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, C(O)-H, CONH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)NHAryl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NHCOAryl, NHCOOAlkyl, NO₂, Cl oder Br bedeutet.

Besonders bevorzugt ist R Phenyl.

Nebestehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel IX sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzopyryliumsalze der Formel X



worin,

10 R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NHAkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAryl, NHCOOAlkyl, Cl oder Br,

15 R² Wasserstoff, Alkyl, CH₂-Cl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOAlkyl, COOAryl, C(O)H, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, NH₂, NHAkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, Cl oder Br,

20 R³ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, CN, C(O)Aryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NO₂, F, Cl, Br oder I,

R⁴ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br oder I und

25 R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, OH, OAlkyl, CN, NO₂, Cl oder Br

bedeuten.

In Formel X ist R besonders bevorzugt Aryl, R² besonders bevorzugt Alkyl und R¹, R³ bis R⁵ besonders bevorzugt H.

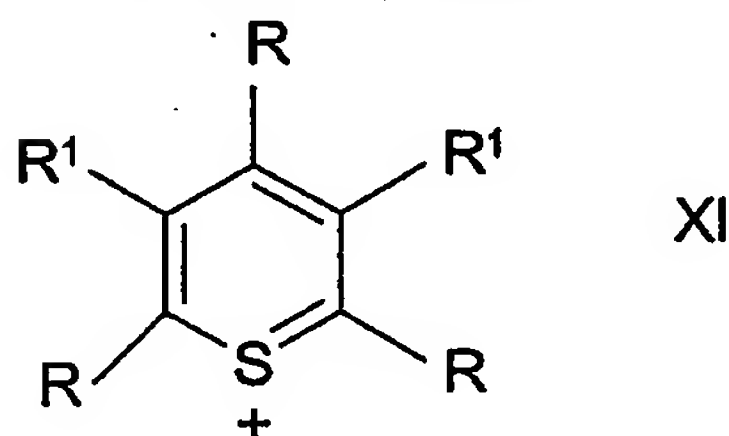
30 Nebestehende Substituenten R, R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Thiopyrylium-Kationen können durch die Formel XI

10



beschrieben werden, worin

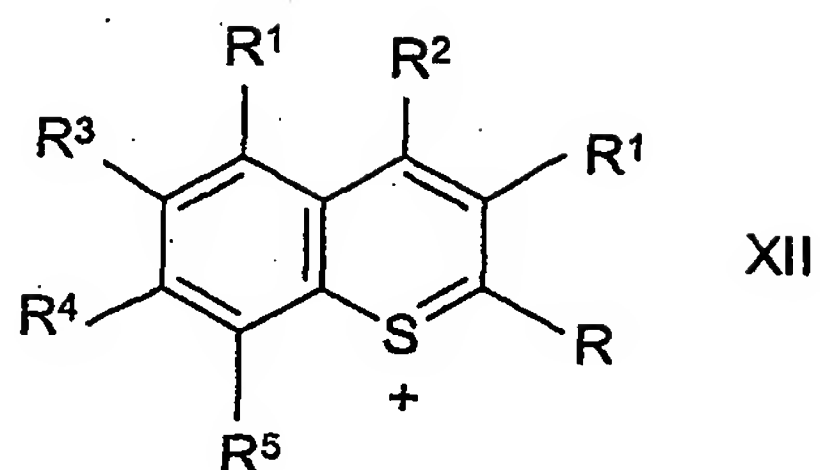
R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, SeAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N(Alkyl)(Aryl), N(Aryl)₂, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAalkyl, CON(Alkyl)₂, CN, Cl oder Br und R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, CONH₂, CONHAalkyl, CONHAryl, C(S)Alkyl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, CN, Cl, Br oder I bedeutet.

Besonders bevorzugt ist R jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder Wasserstoff und R¹ Wasserstoff.

Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel XI sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzothiopyryliumsalze der Formel XII

30



worin,

R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OAlkyl, SAlkyl, NH₂,
NHAlkyl, NHHeteroaryl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl, Br oder I,

10 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, OH,
OAlkyl, SAlkyl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, Cl oder Br,

R² Wasserstoff, Alkyl, CH₂-Cl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl,
Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOAryl,
OC(O)Alkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, CN, F, Cl oder Br,

15 R³ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br
oder I,

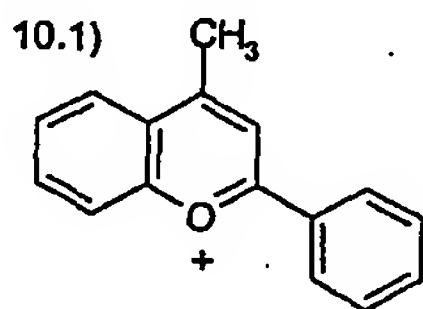
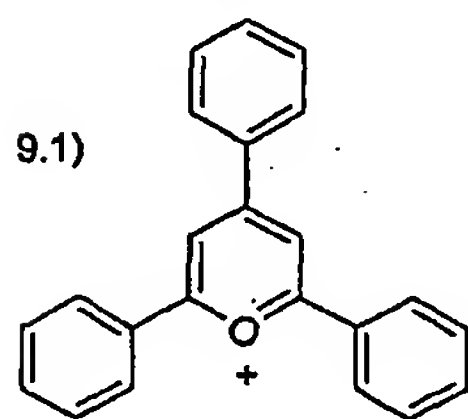
R⁴ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OAlkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂,
CN, F, Cl, Br oder I und

R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br
bedeuten.

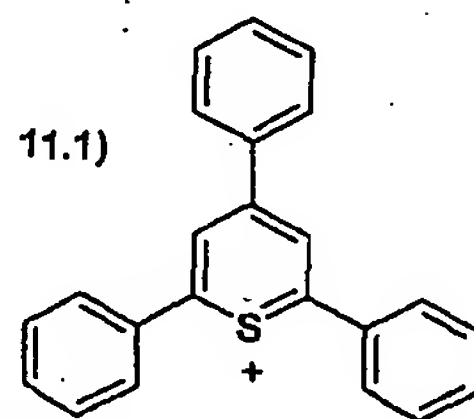
20 Nebestehende Substituenten R, R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ können
miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

In Formel XII ist R besonders bevorzugt Aryl.

25 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Pyrylium-
Benzopyrylium- und Thiopyryliumfarbstoffe sind:



oder

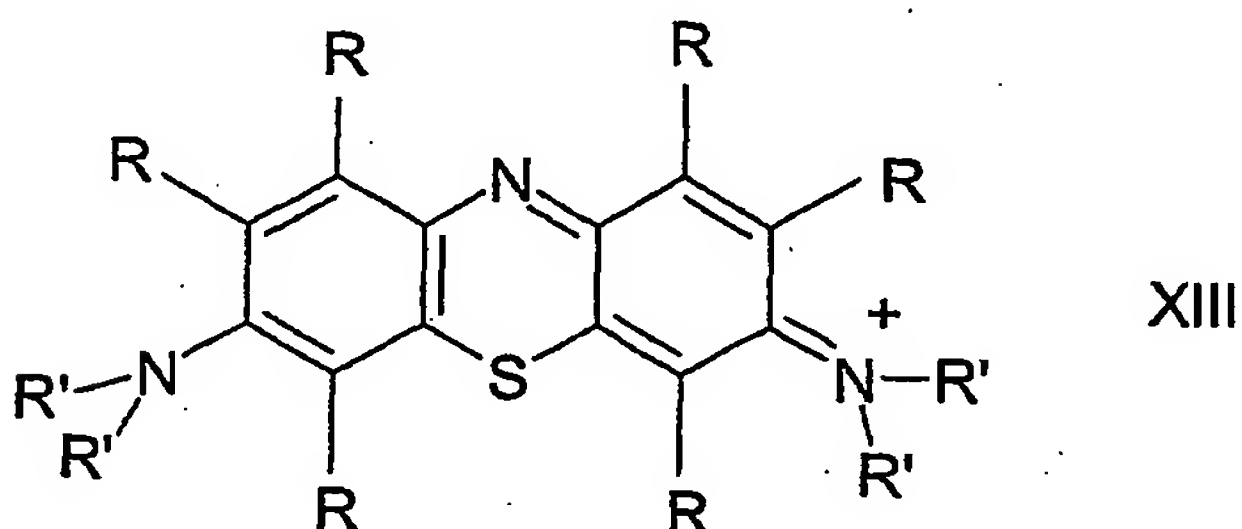


Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIII

10



beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, OAlkyl oder NO₂, und

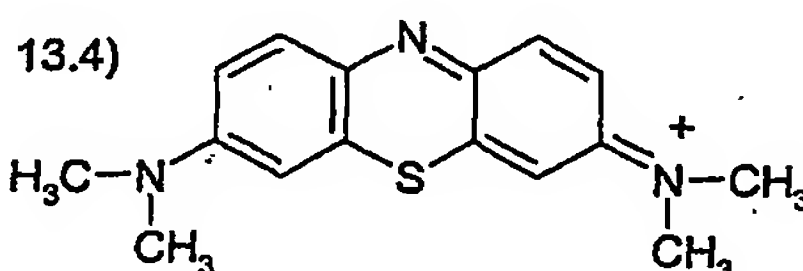
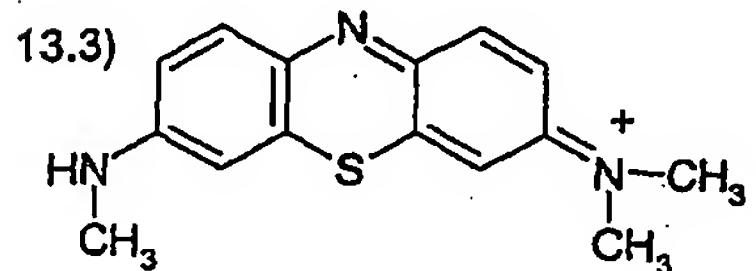
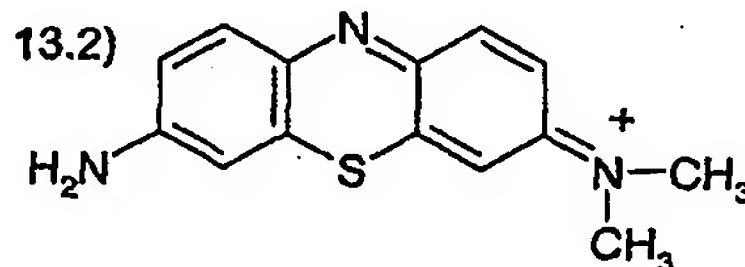
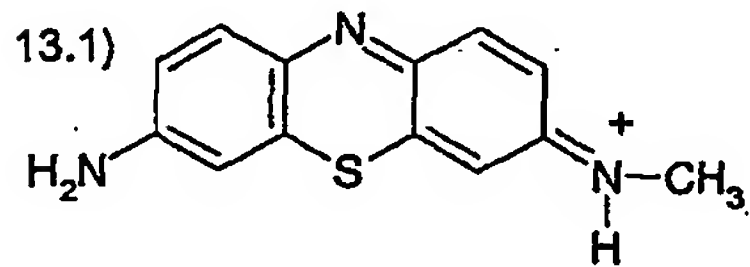
15 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch Hydroxy substituiertes Alkyl, teilweise durch Br oder COOH substituiertes Alkyl, C(O)Alkyl, COOH oder COOAlkyl

bedeutet.

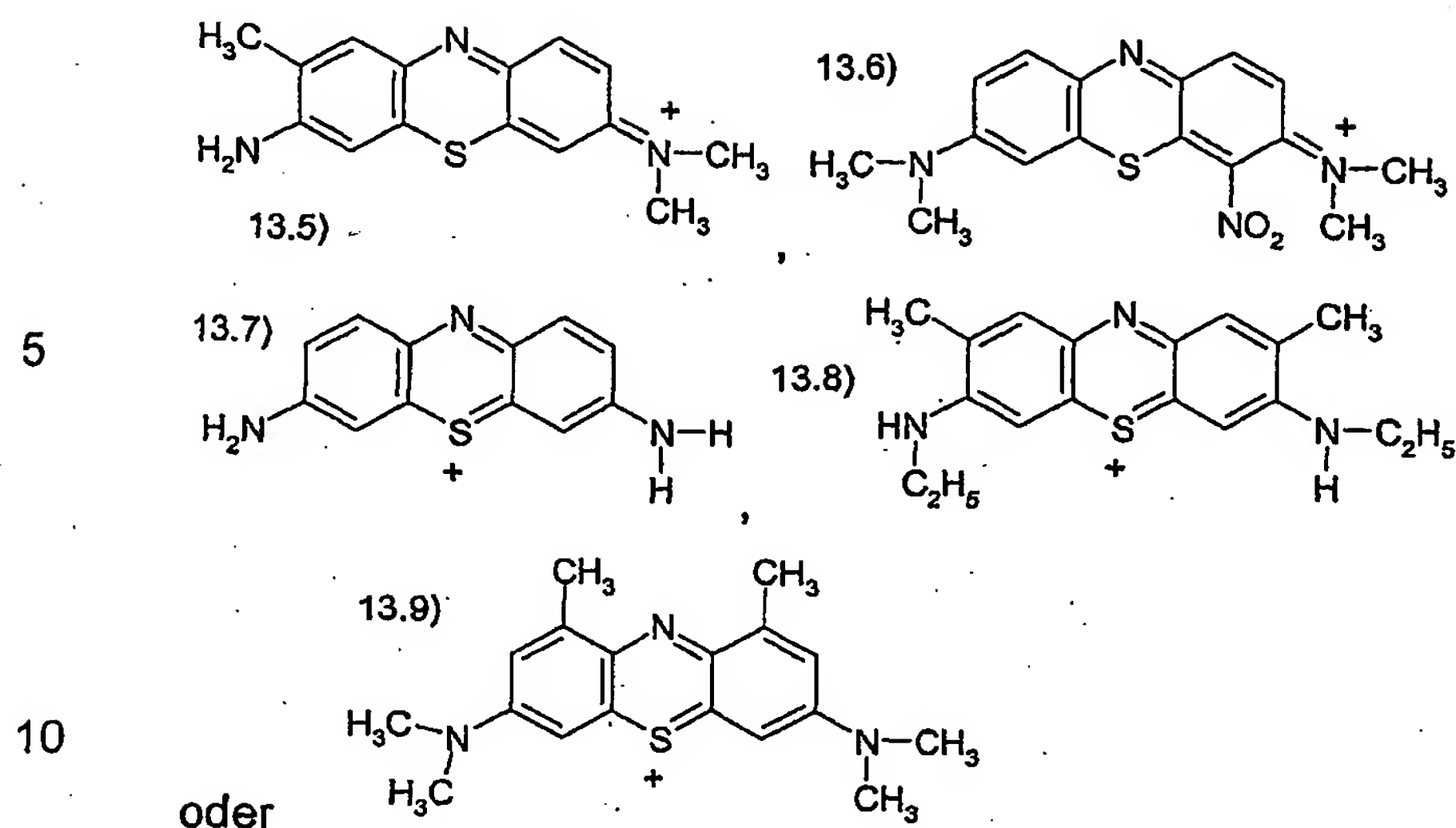
20 R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Thiazinfarbstoffe sind:

25

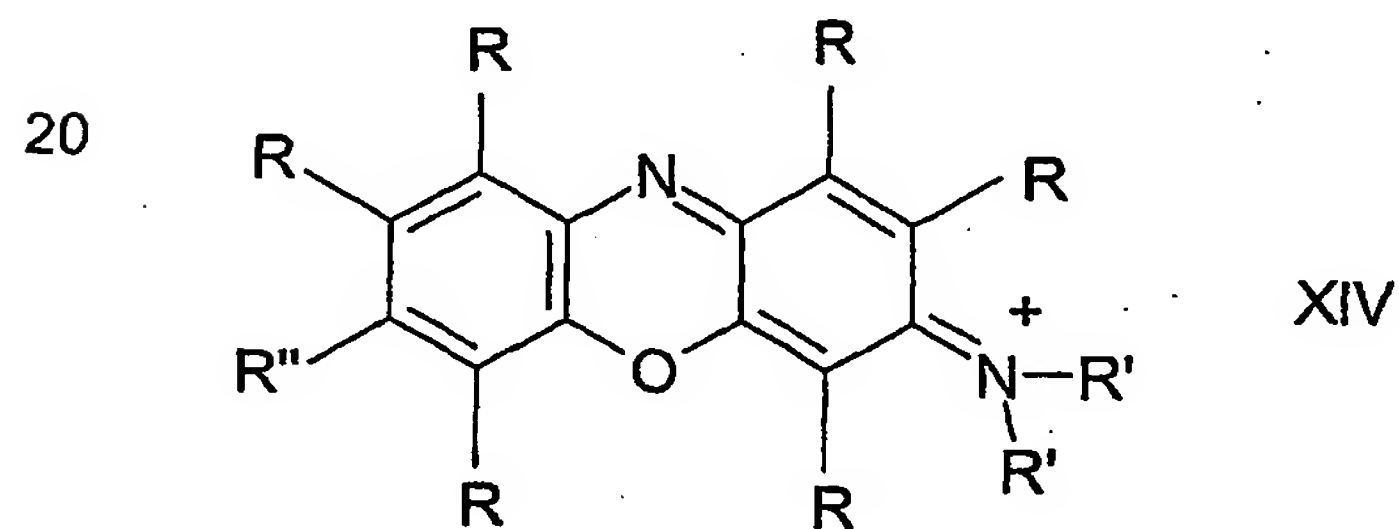


30



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIV

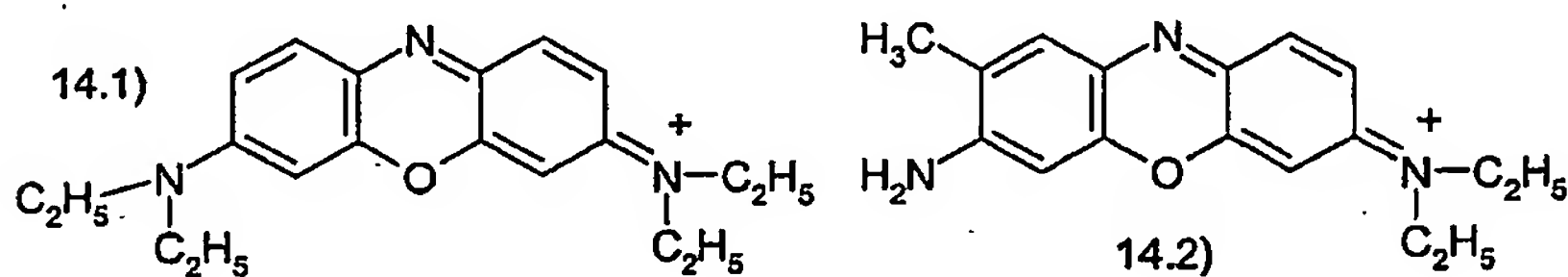


25 beschrieben werden, worin
 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂,
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder teilweise durch CONH₂, CONHAlkyl, C(O)N(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl
 30 und

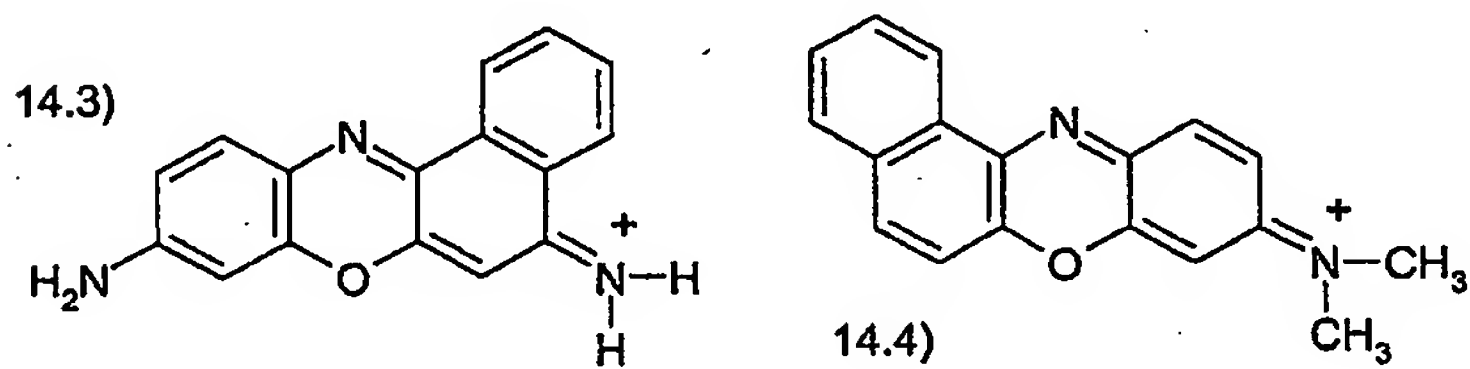
R'' Wasserstoff, Alkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, NHHeteroaryl, SAryl, SO₂-Aryl, S-C(O)-Alkyl, SC(N)NH₂, oder teilweise durch CONH₂, CONHAalkyl, CON(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl bedeutet.

- 5 R ist besonders bevorzugt H, Alkyl, OH oder COOH, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist bevorzugt H, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂ oder OH.

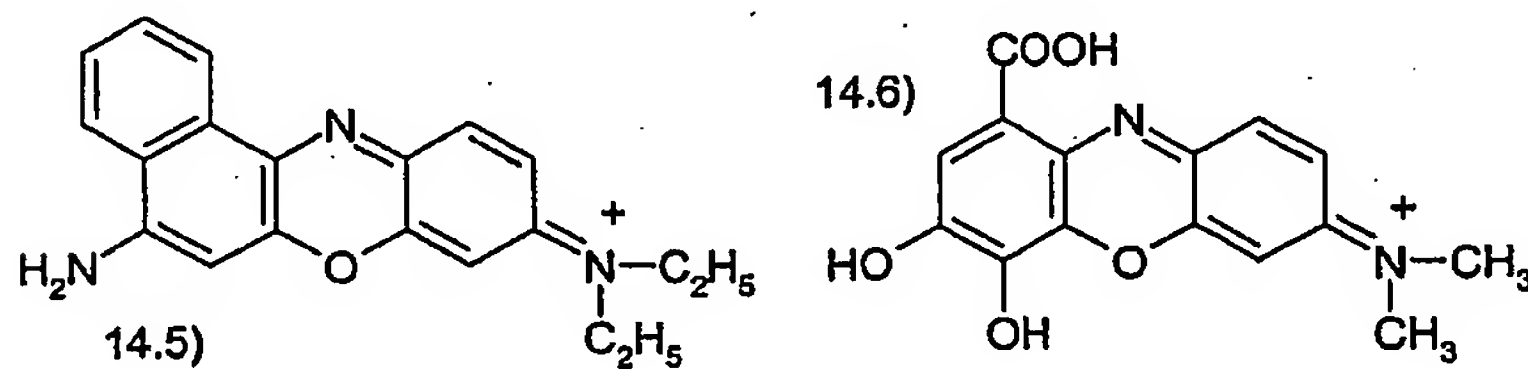
- 10 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Oxazinfarbstoffe sind:



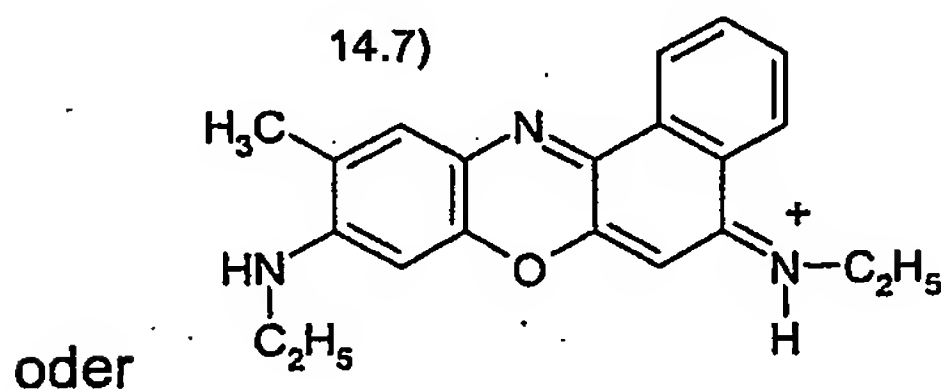
15



20



25



30

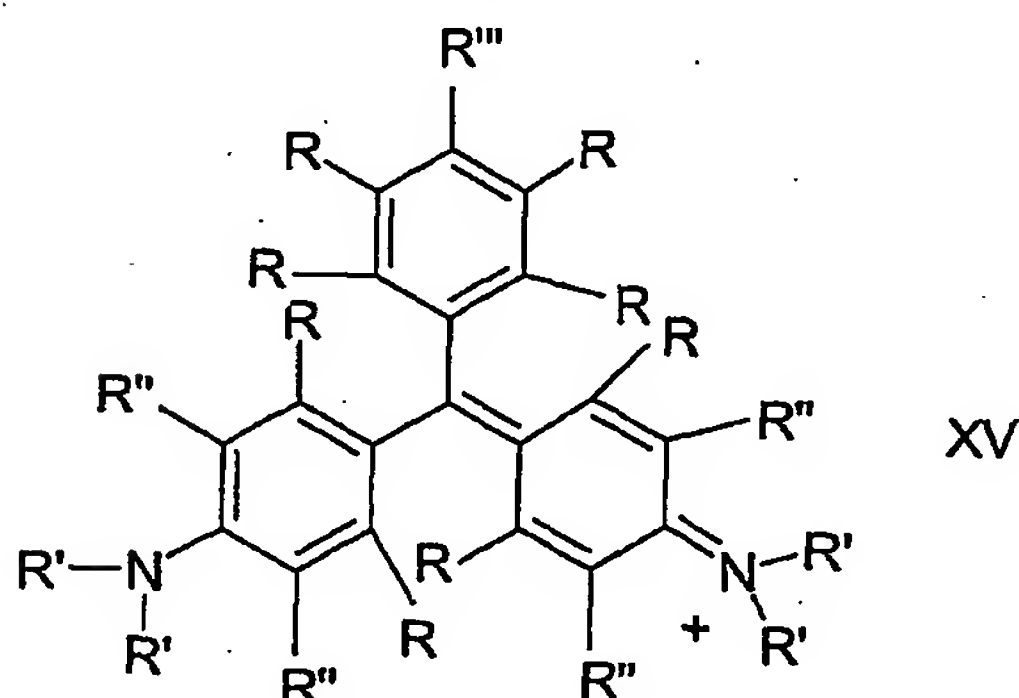
Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder

bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XV

5

10



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, COOH, Cl oder F,

15

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder C(O)Alkyl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, $NHAryl$, $N(Alkyl)(Aryl)$, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, $SO_2-Alkyl$, CN, NO_2 , F, Cl, Br oder I und

20

R''' Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, $NHAryl$, $N(Alkyl)(Aryl)$, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, COO-Heteroaryl, CONHAlkyl, $SO_2-Alkyl$, SO_2H , SO_3H , SO_3Alkyl , CN, NO_2 , F, Cl, Br, I, N_3 oder NCS

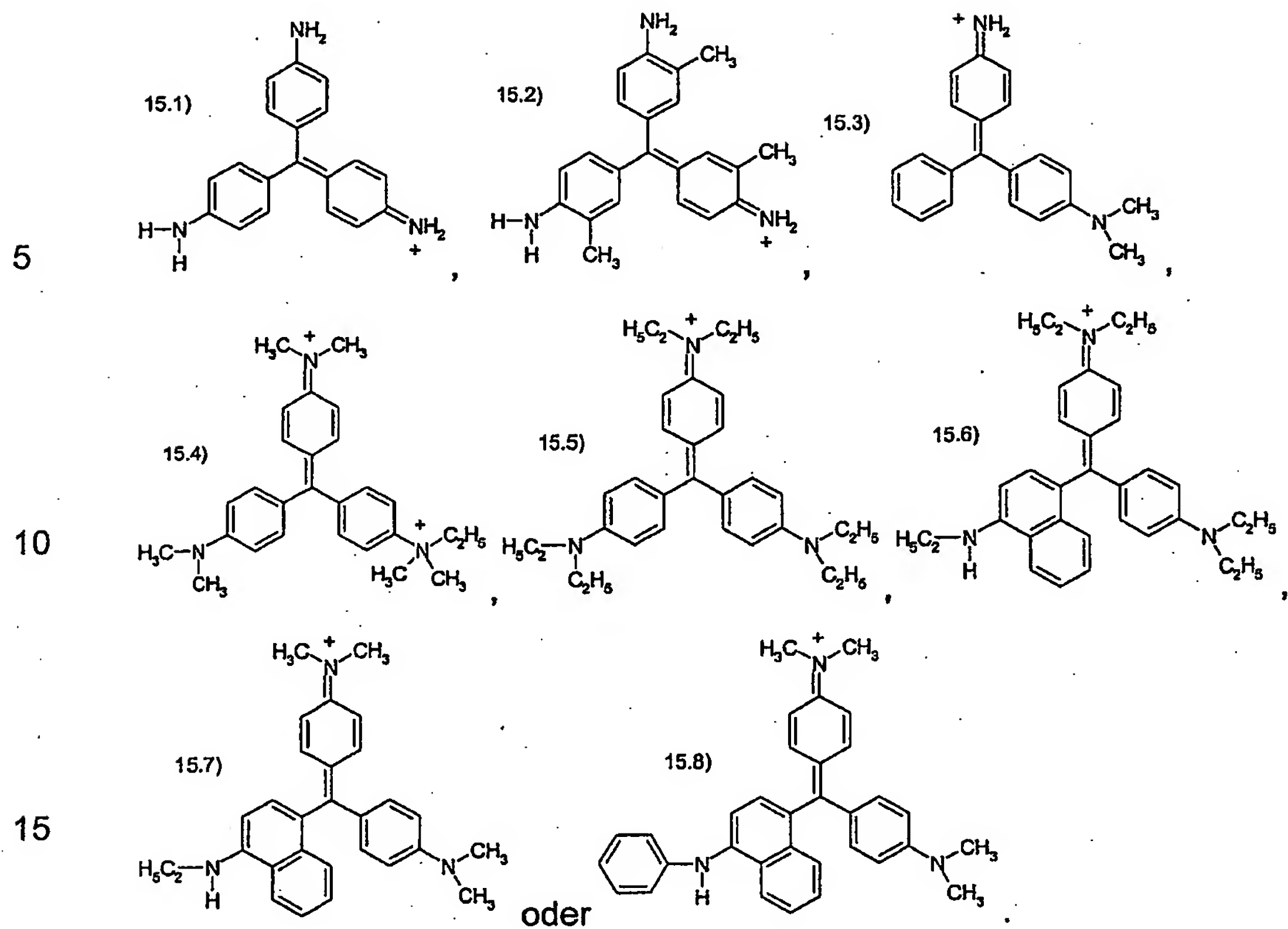
bedeutet.

25

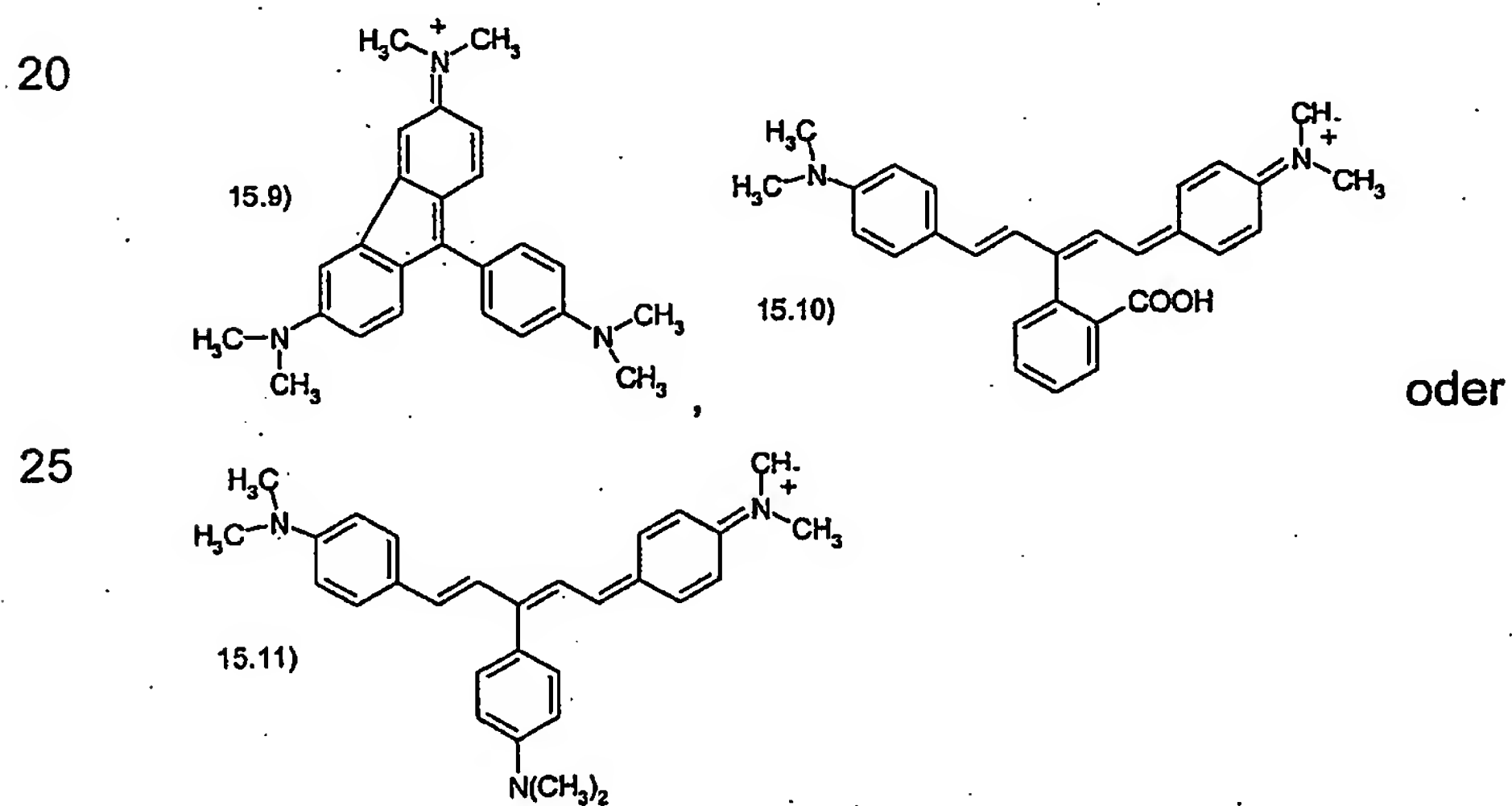
R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R und R'' auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl.

30

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Triarylmethanfarbstoffe sind:



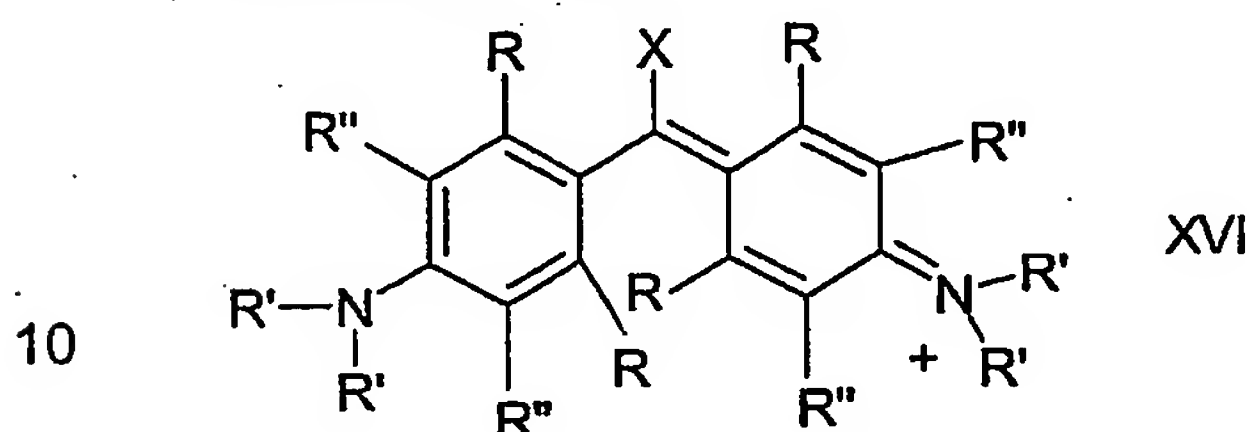
Weitere bevorzugte Kationen von Triarylmethanfarbstoffen sind



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVI



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder COOH,

15 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH substituiertes Alkyl, Alkyl-Aryl oder Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N(Alkyl)(Aryl), OH, OAlkyl, COOH, CN, F, Cl oder Br und

X Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Heteroaryl, SAlkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br

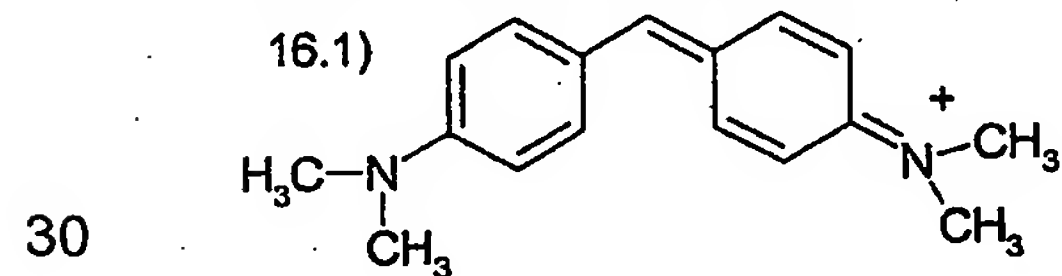
20 bedeutet.

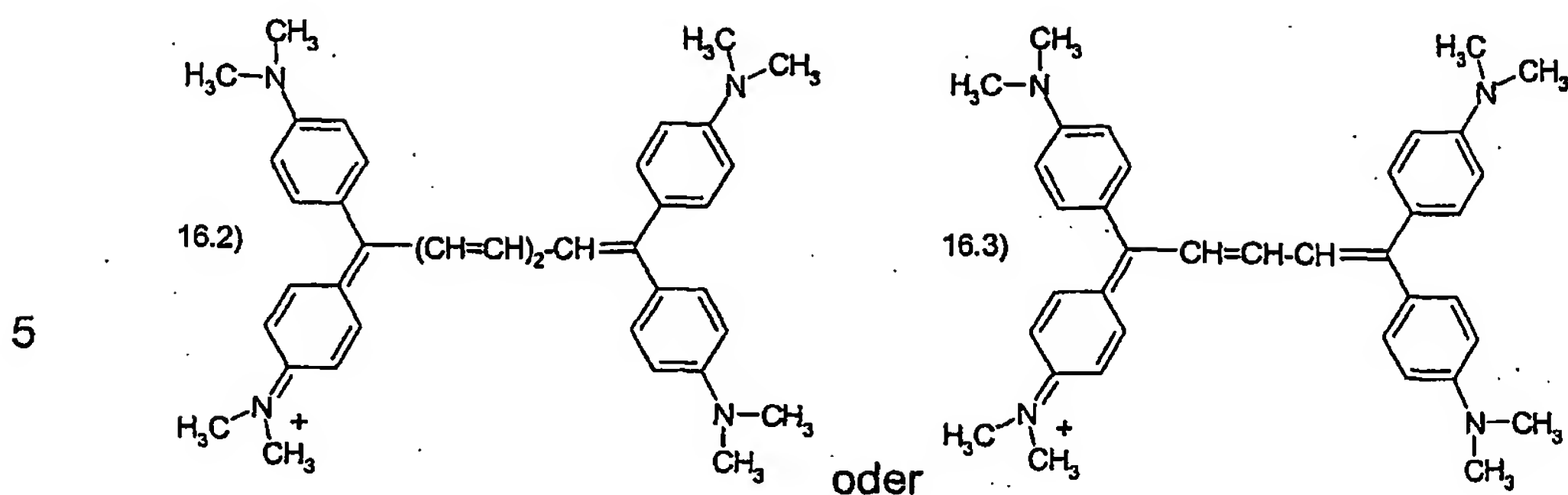
R ist besonders bevorzugt H. R' ist besonders bevorzugt Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt H.

X ist besonders bevorzugt H oder Alkenyl, wobei die Alkenylkette das Bindeglied zu einem zweiten Diarylmethanfarbstoff darstellen kann.

25

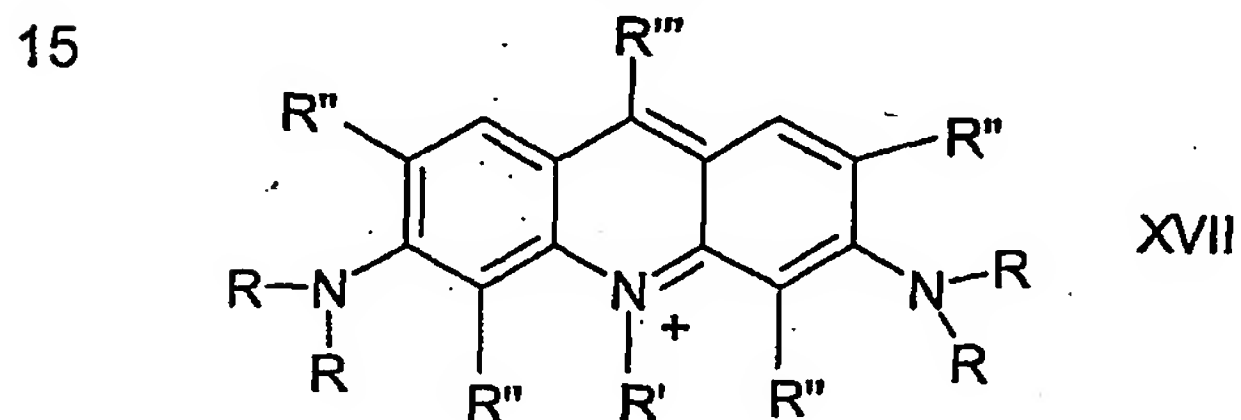
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diarylmethanfarbstoffe sind:





10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVII

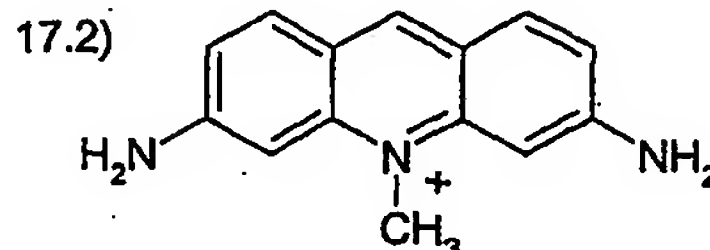
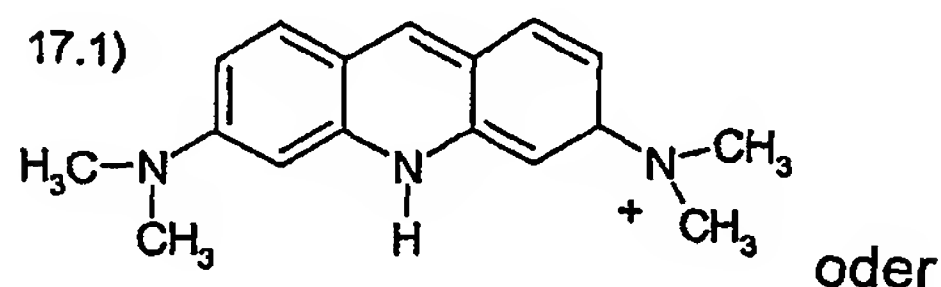


20 beschrieben werden, worin
 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkyl-Aryl, C(O)CH₂Cl oder C(O)Alkyl bedeutet,
 NRR in Formel XVII auch N=N-Aryl bedeuten kann,
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl oder teilweise durch COOH oder CONHAryl substituiertes Alkyl,
 25 R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl oder NHCOAryl und
 R''' Wasserstoff, Alkyl, Alkyl-Aryl, Aryl, Heteroaryl, SAlkyl, oder CN bedeutet.
 30 R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt H.

R''' ist besonders bevorzugt H.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Acridinfarbstoffe sind:

5



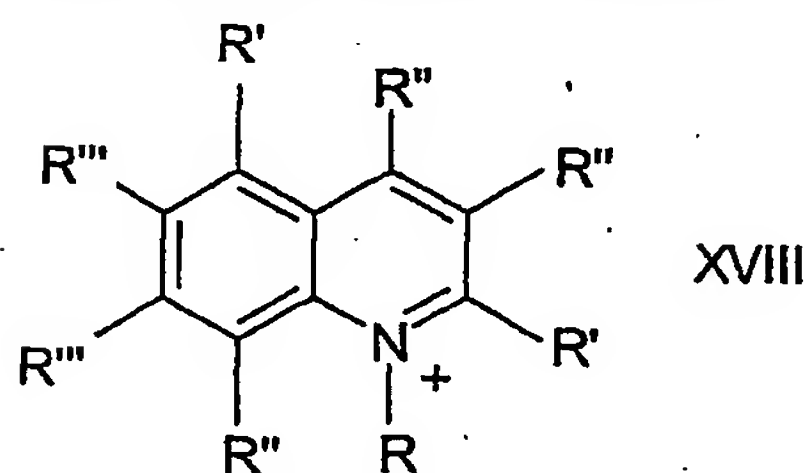
10

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.

15

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVIII

20



beschrieben werden, worin

R⁻ jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH₂COOH oder CH₂COAlkyl,

25

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NH₂, NHAlkyl, NHAr, COOH, COOAlkyl, F, Cl, Br oder I und

R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, CN oder NO₂

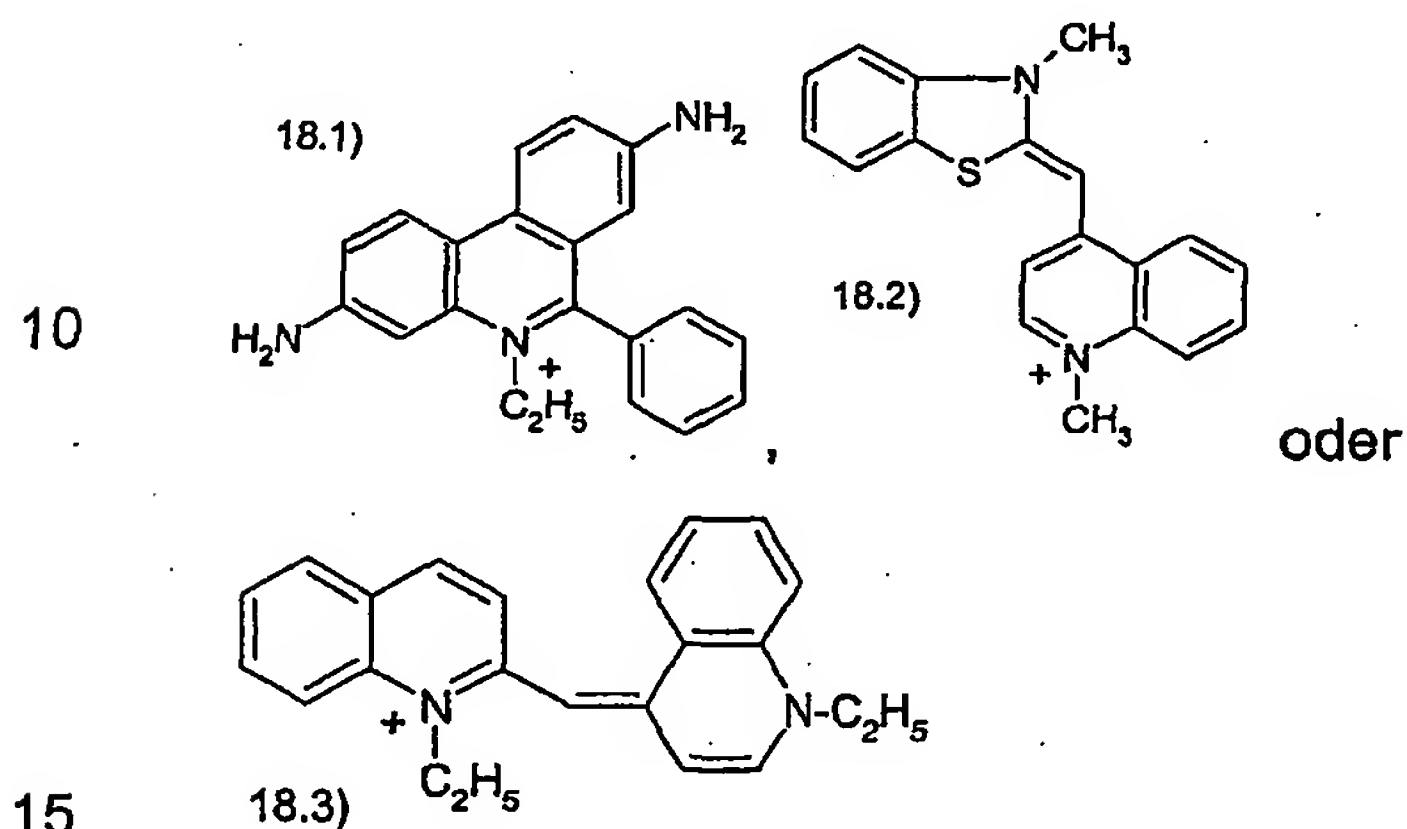
30

bedeutet.

Nebenstehende Substituenten R, R', R'' oder R''' können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindung verbunden sein.

Nebenstehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

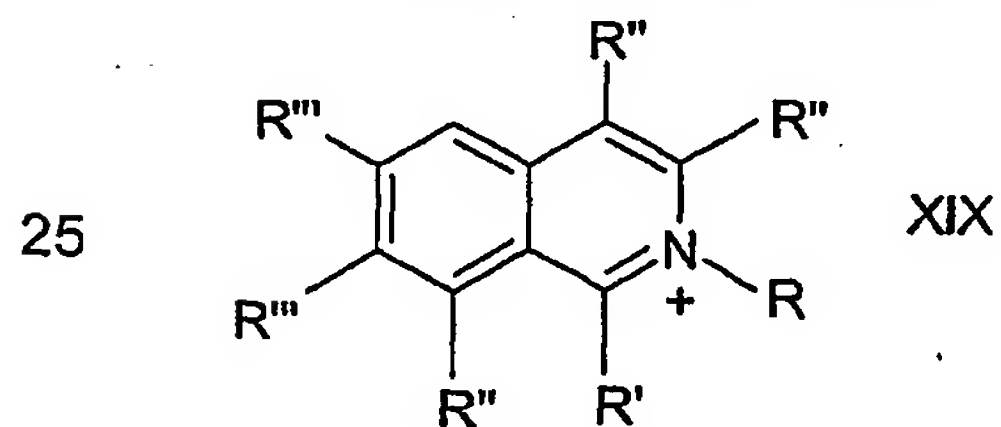
5 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Chinolinfarbstoffe sind:



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y⁻ jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.

20

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIX



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder CH₂COAlkyl,

30 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

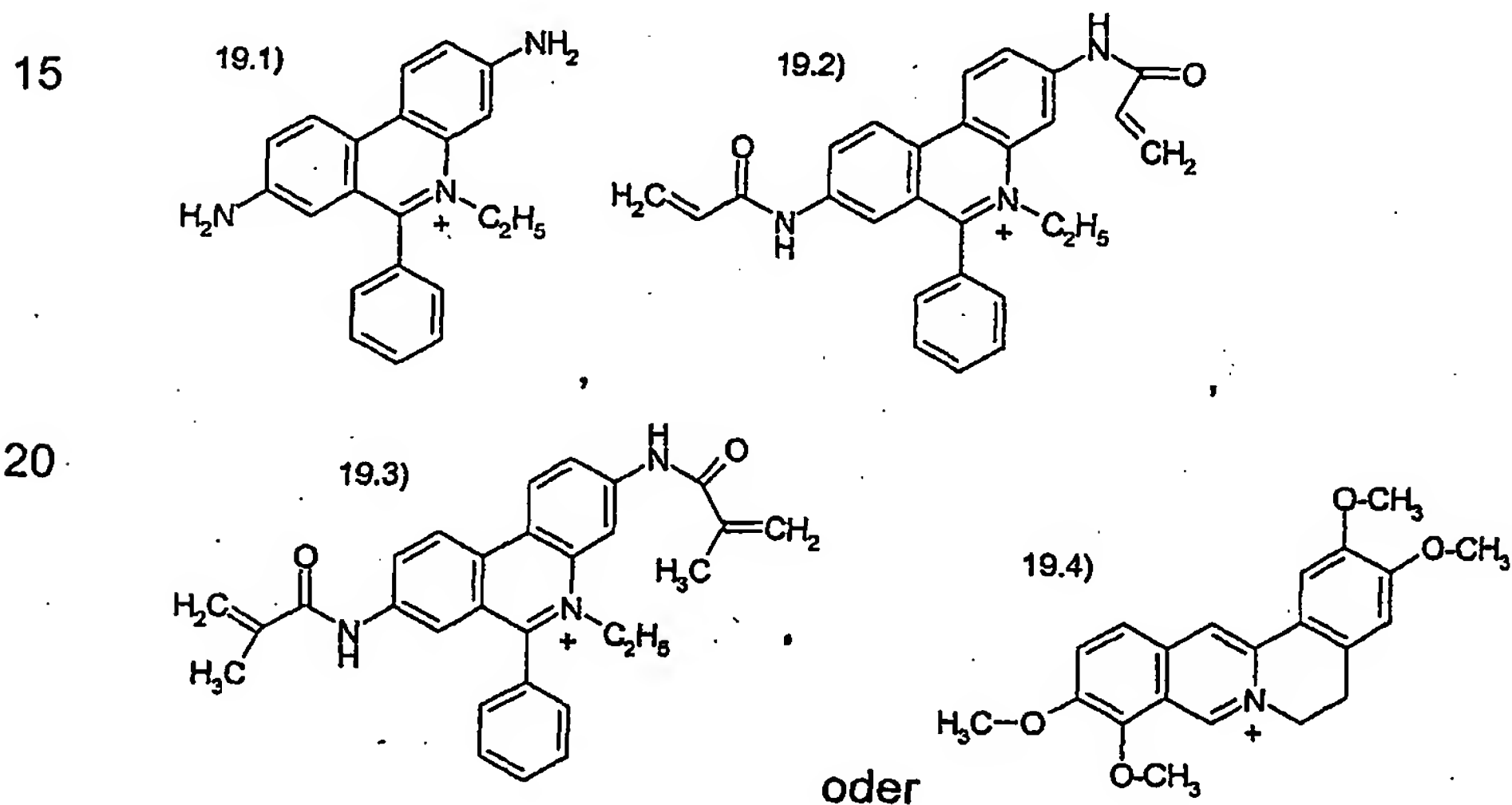
R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OAlkyl, NH₂ oder NHAalkyl und

R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, NH₂, NHCO-Alkenyl, CN oder NO₂ bedeutet.

5 Nebenstehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Iso-Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

10 R bedeutet bevorzugt Alkyl. R' bedeutet bevorzugt H oder Aryl. R'' bedeutet bevorzugt H oder OAlkyl. R''' bedeutet bevorzugt NH₂, OAlkyl oder NHCO-Alkenyl.

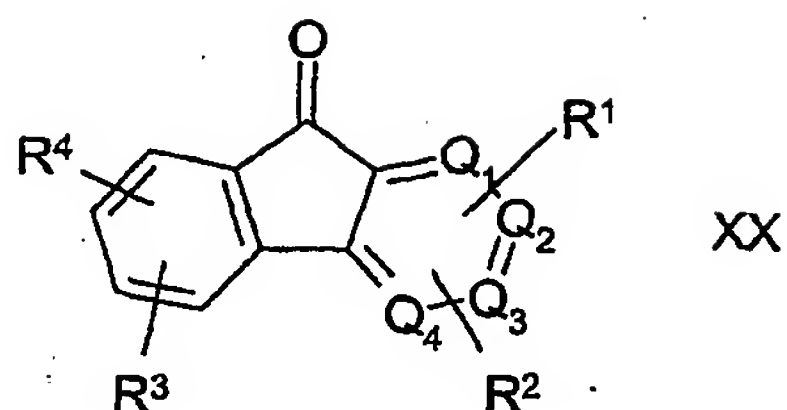
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Iso-Chinolinfarbstoffe sind:



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Y' jeweils eine der bei Formel I angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines quarternierten Azafluorenonfarbstoffs ist.

30

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XX



5

beschrieben werden, wobei

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, F, Cl, Br, Alkyl, OAlkyl, Hydroxyalkoxy mit 1-4 C-Atomen, OH, NO₂, NH₂, NAlkyl, NAlkyl₂ oder COAlkyl bedeuten, wobei auch zwei Reste gemeinsam einen ankondensierten aromatischen Ring bilden können und Q_1 , Q_2 , Q_3 und Q_4 in der Summe drei Kohlenstoffatome und ein quartäres Stickstoffatom, das den Rest R^5 mit der Bedeutung von Alkyl, Hydroxyalkyl mit 1-4 C-Atomen, COOAlkyl, SAlkyl, Aryl, Aryl-Alkyl oder Heteroaryl trägt, welches auch ein N-Oxid ausbilden kann.

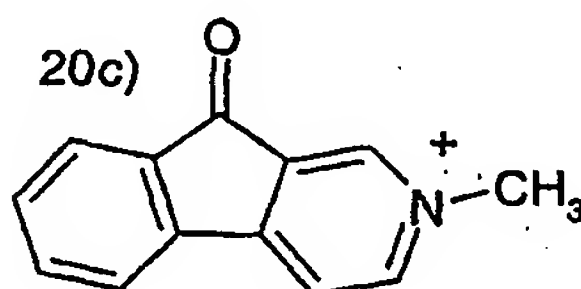
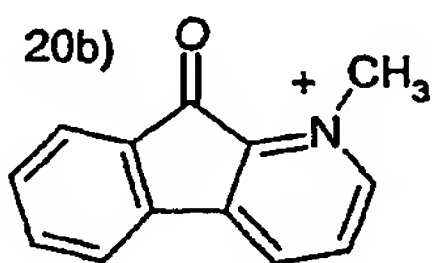
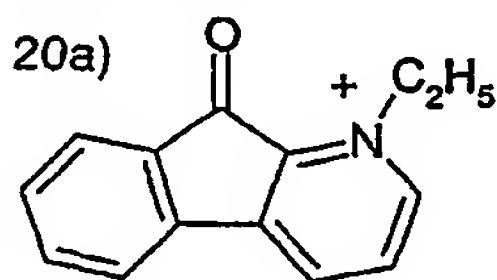
10

Bevorzugt sind R^1 - R^4 Wasserstoff. R^5 ist bevorzugt Alkyl, Arylalkyl oder Alkyl-Aryl.

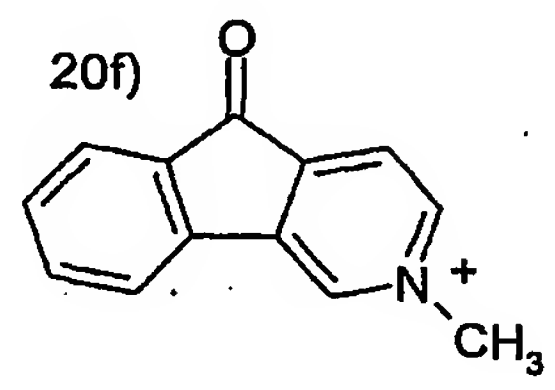
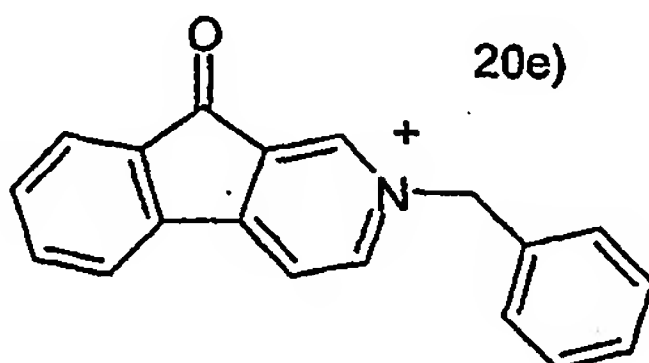
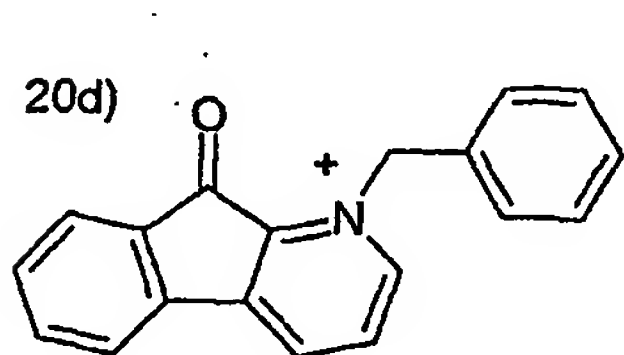
15

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der quarternären Azafluorenonfarbstoffe sind:

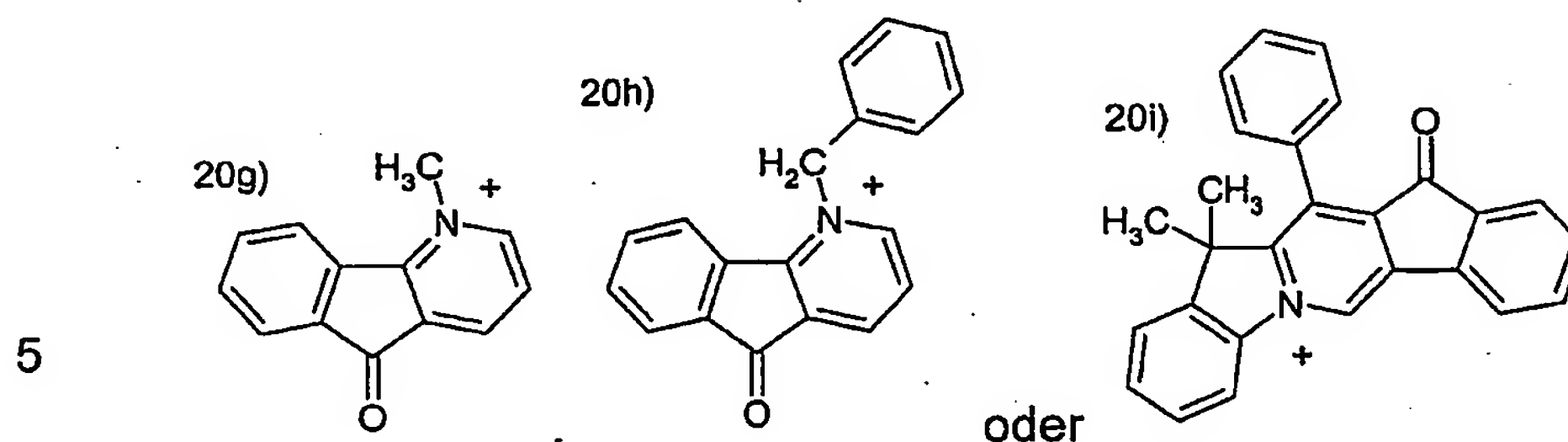
20



25



30



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei CAT^+ jeweils eine der bei Formel I oder den Formeln III bis XX angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin Y^- ein Cyanoborat der Formel II-1 ist, wie zuvor beschrieben.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei CAT^+ jeweils eine der bei Formel I oder den Formeln III bis XX angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin Y^- ein Fluoralkylphosphat der Formel II-2 ist, wie zuvor beschrieben.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei CAT^+ jeweils eine der bei Formel I oder den Formeln III bis XX angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin Y^- ein Fluoralkylborat der Formel II-3 ist, wie zuvor beschrieben, wobei 3,3'-Diethoxyethyl-2,2'-thiadiborocyanin Trifluormethyltrifluorborat ausgeschlossen wird.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei CAT^+ jeweils eine der bei Formel I oder den Formeln III bis XX angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin Y^- ein Imid der Formel II-4 ist, wie zuvor beschrieben.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe besonders stabil sind. Ihre elektrochemische, thermische und

Hydrolysestabilität ist deutlich höher, als die herkömmlicher kationischer Farbstoffe mit Cl^- , Tosylat- oder Hexafluorophosphat-Anionen.

5 Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Farbstoffe eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Herkömmliche Farbstoffe wie Rhodamin B, Janusgrün oder Nilblau sind beispielsweise in Benzol unlöslich. Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe mit CAB-Anion wie Rhodamin-CAB, Janusgrün-CAB oder Nilblau-CAB, die kationischen Farbstoffe mit FAP-Anion wie Safranin-FAP oder Nilblau-FAP, die
10 kationischen Farbstoffe mit FAB-Anion wie Safranin-FAB oder Nilblau-FAB und die kationischen Farbstoffe mit Im-Anion wie Rhodamin-Im, Janusgrün-Im oder Nilblau-Im sind dagegen in Benzol löslich.

15 Herkömmliches Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion ist in Dimethylcarbonat unlöslich, das erfindungsgemäße Nilblau-CAB, Nilblau-FAP, Nilblau-FAB oder Nilblau-Im ist dagegen gut oder sehr gut löslich.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe sind daher in Systemen auf Lösungsmittelbasis anwendbar.

20

Aufgrund der verbesserten Stabilität der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe eignen sich diese für eine Vielzahl von Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe, gegebenenfalls zusammen
25 mit Hilfsstoffen, zum Färben von Kunststoffen, Kunststofffasern, Holz, Metallen, Textilien, Pelzen, keramischen Materialien, Gläsern, Folien, im Agrarbereich z.B. bei der Saatguteinfärbung, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe und zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen, in der
30 Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik und der Elektronik, in der Mikroskopie und Histochemie z.B. zum Anfärben von Geweben und Bakterien, als Warnfarbe bei giftigen Stoffen z.B. in

Treibstoffen oder Reinigungsmitteln, als Sensibilisatoren in der optischen und Elektrophotographie, in Tierpflegeprodukten, in Chromatographiematerialien, in Lacken und Beschichtungen, Farben, Druckfarben, im Sicherheitsdruck, kosmetischen Formulierungen, Kontaktlinsen, in Pharmazeutika sowie für die Herstellung von Farbpräparationen wie beispielsweise Pearlets, Pasten und Anteigungen sowie von Trockenpräparaten, wie z.B. Pellets, Granulaten, Chips usw., die vorzugsweise in Druckfarben und Lacken verwendet werden. Bei Einsatz der kationischen Farbstoffe in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Innen- und Außenanwendungen. Spezielle Anwendungsfelder sind zudem in Datenerfassungssystemen, die Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie (High technology applicatioin of organic colorants, P. Gregory, Plenum Press, N.Y. 1991). Für die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe gibt es außerdem Anwendungsfelder wie CD-Recorder (CD-R), DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate (CTP), Laser Filter, Laser Marking und Photopolymerisation.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe auch in vorteilhafter Weise mit allen bekannten Pigmenten und anorganischen Farbmitteln gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe können mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen der jeweiligen Anwendung zugeführt werden. Zum Färben von Geweben, Gewirken und Gestriken werden Farbstoffe in Suspensionen mit Zusätzen wie Färbereihilfsmitteln (Farbstofflösungs-, -dispergier-, -fixier- und -reduktionsmittel, Netzmittel, Färbebeschleuniger usw.), Salzen, Alkalien oder Säuren verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe. Hierbei werden Verbindungen der allgemeinen Formel XXI



5 wobei CAT^+ die bei Formel I angegebene Bedeutung hat oder einer der Formeln III bis XX entspricht

und A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXII



umgesetzt, wobei Y^- die bei Formel I, II-1 bis II-4 angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und

E^+ ein Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12 ist.

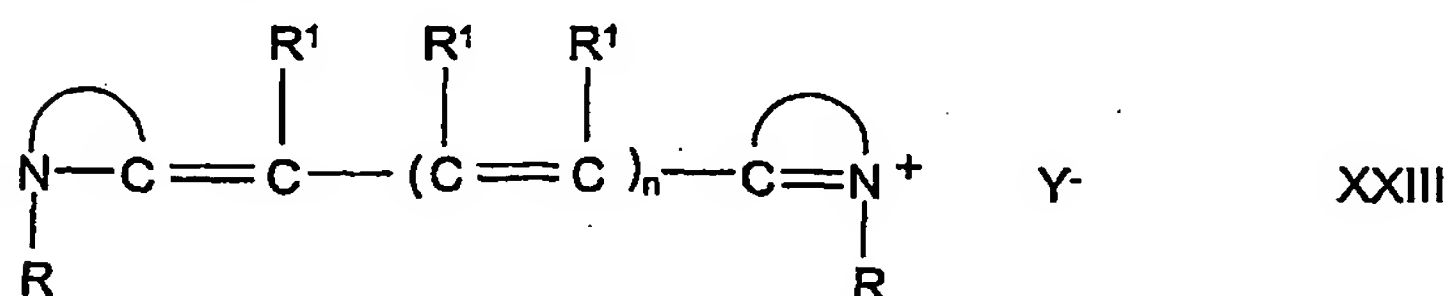
15 Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis 100°C, vorzugsweise bei 10° bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. E^+ kann aber auch die Bedeutung

Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, 20 Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln erfolgt, die mit Wasser mischbar sind, beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, 25 Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Benzonitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

E^+ ist bevorzugt ein Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Guanidinium. Unter 30 Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl ist sowohl ein mit Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen monosubstituiertes, als auch di-, tri- oder tetrasubstituiertes Ammonium zu verstehen. Unter Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl ist

sowohl ein mit Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen monosubstituiertes, als auch di-, tri- oder tetrasubstituiertes Phosphonium zu verstehen. E^+ ist ganz besonders bevorzugt ein Alkalimetallkation, beispielsweise Li^+ oder K^+ .

5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen der Formel XXIII

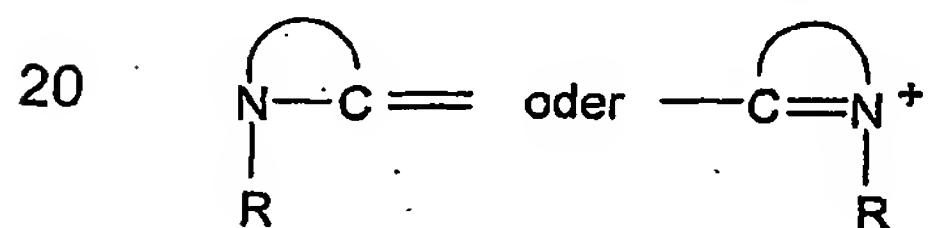


10 wobei,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

15 R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch



20 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann und

25 wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB^- , FAP^- , FAB^- oder Im^- ,

wobei CAB^- der allgemeinen Formel (II-1)



entspricht und

y1 1, 2, 3 oder 4,

x1 0, 1, 2 oder 3 und

R⁰ Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R⁰ Wasserstoff sein kann, wenn y1 > 2 ist,

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II-2)



entspricht, mit

10 p2: 1 bis 20,

m2: 0, 1, 2 oder 3 und

y2: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II-3)



15 entspricht, mit

p3 1 bis 20,

m3 0, 1, 2 oder 3 und

y3 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im⁻ der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p4 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

25 y4 1 oder 2 bedeuten,

wobei m4 = 0 ist, wenn p4 = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

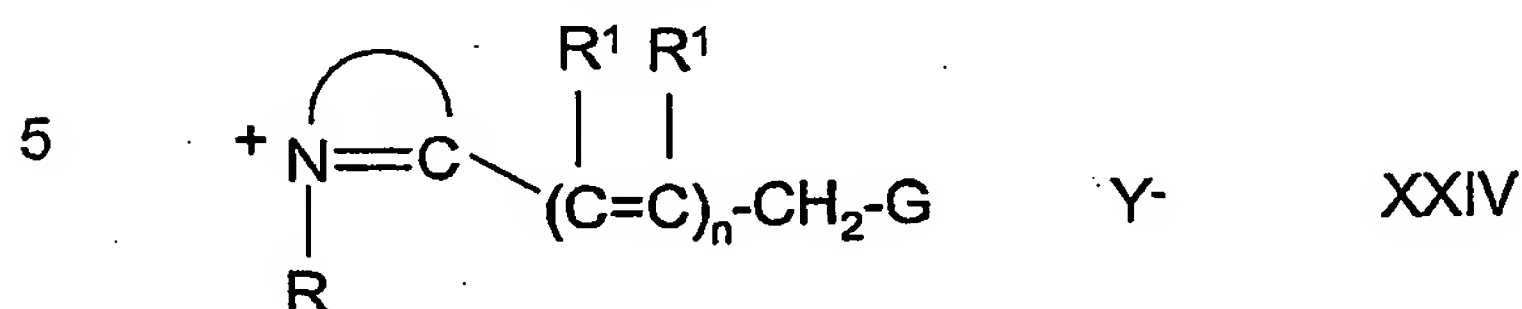
mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y4 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y4 1 und

p4 oder q ≥ 1 bedeutet,

30 und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

entstehende Alkylenkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann,
dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIV



verwendet wird, wobei das Ringsystem und Y⁻ eine der bei Formel XXIII angegebenen Bedeutungen haben und

10 n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, SAryl, SAlkyl, OAlkyl, CON(Alkyl)₂, OAryl, N(Alkyl)₂, NH(Aryl), N(Alkyl)(Aryl), OC(O)Aryl, OH, CN, Cl, F, Alkyl-Aryl, C(O)Alkyl, CONH₂ oder COOAlkyl,

15 G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl und

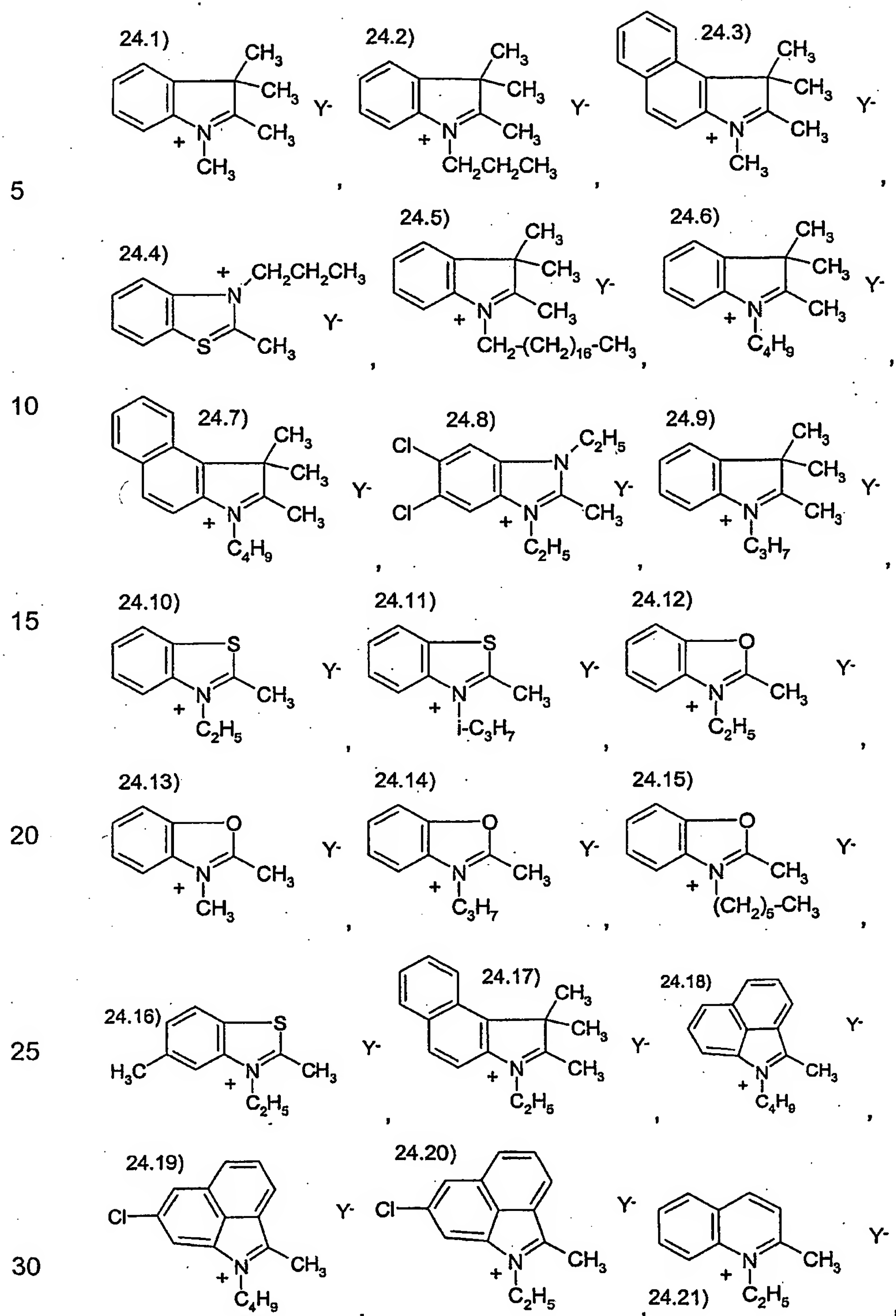
R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

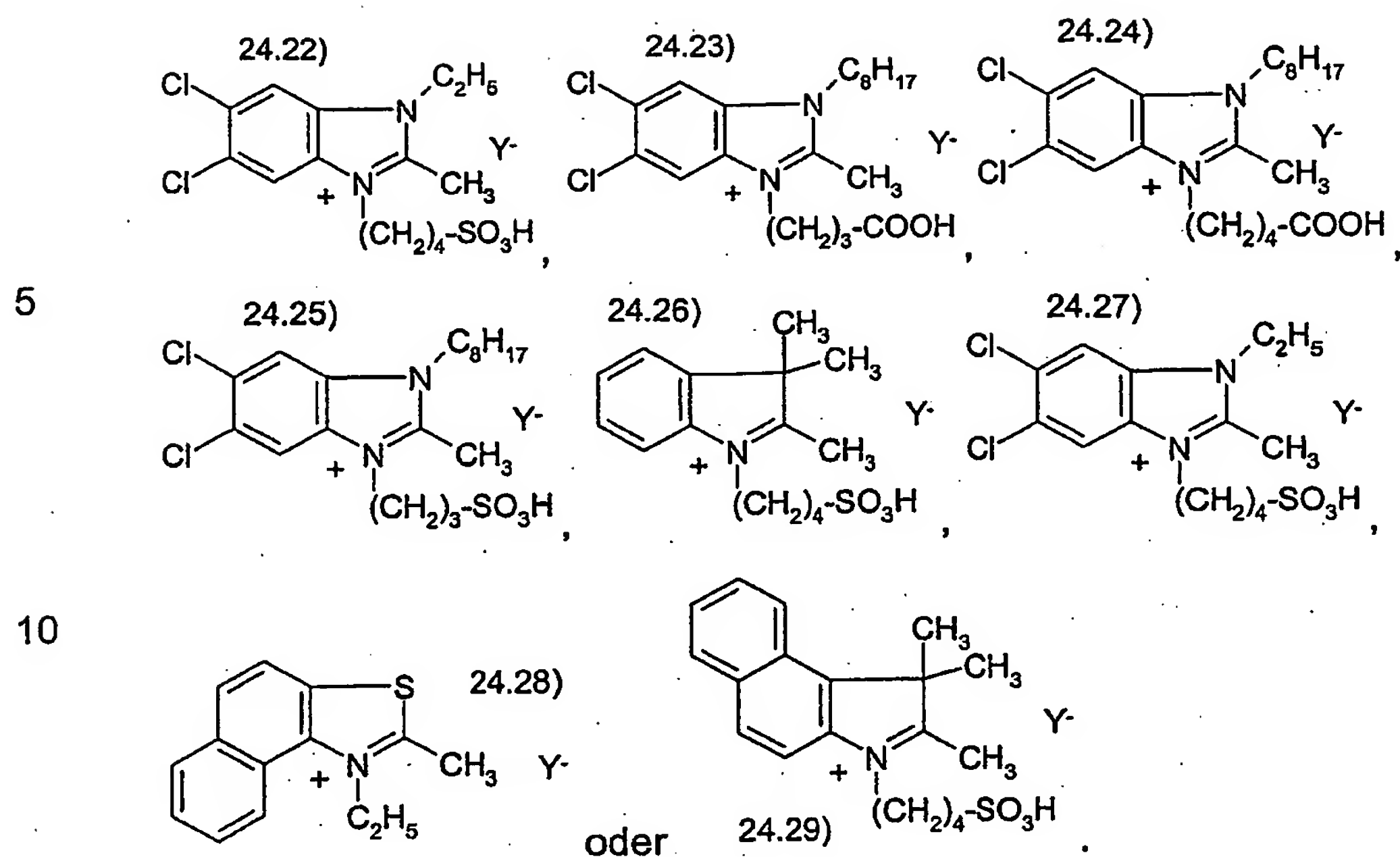
Die Synthese der Carbocyaninfarbstoffe der Formel XXIII mit Edukten der Formel XXIV, wie zuvor beschrieben, kann nach Methoden durchgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere nach den Vorschriften aus

20 T.V.S. Rao, J. B. Huff, C. Bieniarz, Tetrahedron 54 (1998), 10627-10634, L.G.S. Brooker, F.L. White, G.H. Keyes, C.P. Smyth and P.F. Oesper, J. Am. Chem. Soc, 63, (1941), 3192-3203 oder
25 F.M. Hamer and R.J. Rathbone, J. Chem. Soc, (1945), 595-600.

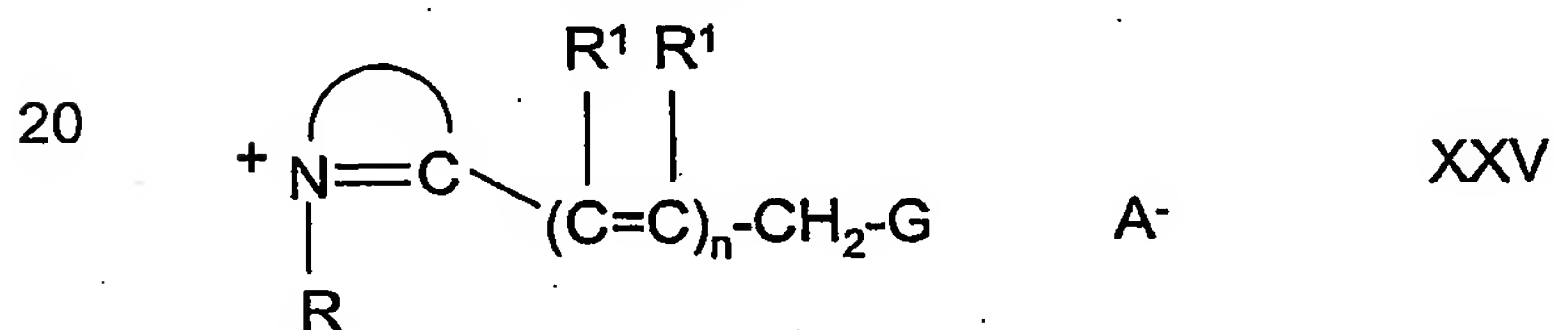
Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXIV. Insbesondere Verbindungen der Formel XXIV, bei denen G Wasserstoff bedeutet.

30 Bevorzugte Verbindungen der Formel XXIV sind die folgenden Verbindungen, wobei Y⁻ eine bei Formel I oder den Formeln II-1 bis II-4 oder eine bevorzugte Bedeutung hat:



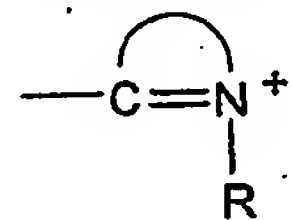


15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV, wie zuvor definiert, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXV



worin

25 A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet, das Ringsystem, dargestellt durch



30 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der

heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann,

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, SAryl, SAlkyl, OAlkyl, CON(Alkyl)₂, OAryl, N(Alkyl)₂, NH(Aryl), N(Alkyl)(Aryl), OC(O)Aryl, OH, CN, Cl, F, Alkyl-Aryl, C(O)Alkyl, CONH₂ oder COOAlkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl bedeutet,

mit einer Verbindung der Formel XXVI



umgesetzt wird, worin

Y⁻ die bei Formel I oder den Formeln II-1 bis II-4 angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und

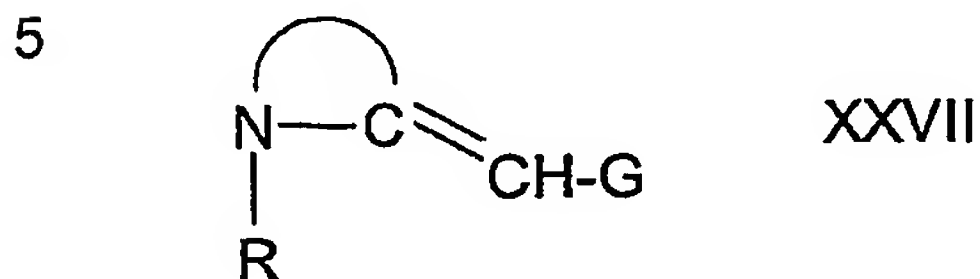
E⁺ ein Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 oder 12 ist.

Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis 100°C, vorzugsweise bei 10° bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

E⁺ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Alkylammonium mit C₁-C₄-Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C₁-C₄-Alkyl, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln erfolgt, beispielsweise in Alkoholen.

E⁺ ist bevorzugt ein Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C₁-C₄-Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C₁-C₄-Alkyl oder Guanidinium. E⁺ ist ganz besonders bevorzugt ein Alkalimetallkation, beispielsweise Li⁺ oder K⁺.

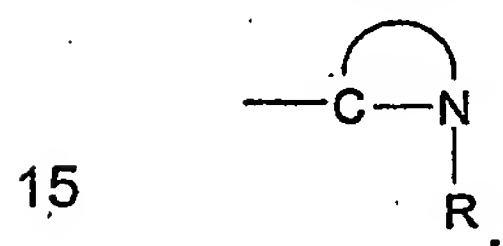
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIV 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVII



worin

10 G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAlkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch

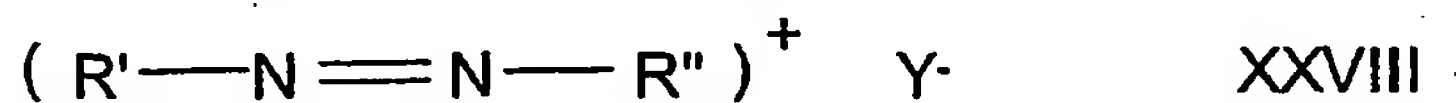


20 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, mit HY umgesetzt wird, wobei Y die bei den Formeln II-2 bis II-4 angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat.

25 Die Herstellung von HFAP ist beispielsweise in WO 03/02579 beschrieben. Die Herstellung von HFAB ist beispielsweise in R.D. Chambers et al, J. Am. Chem. Soc. 82, (1960), 5298 beschrieben.

30 Die Umsetzung mit HY, mit Y wie bei den Formeln II-2 bis II-4 definiert, erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von -30° bis 40°C, vorzugsweise bei -0° bis 25°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethanol.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen mit der Formel XXVIII



wobei

R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist und Y⁻ eine der bei Formel I oder den Formeln II-1 bis II-4 angegebenen Bedeutungen hat,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIX



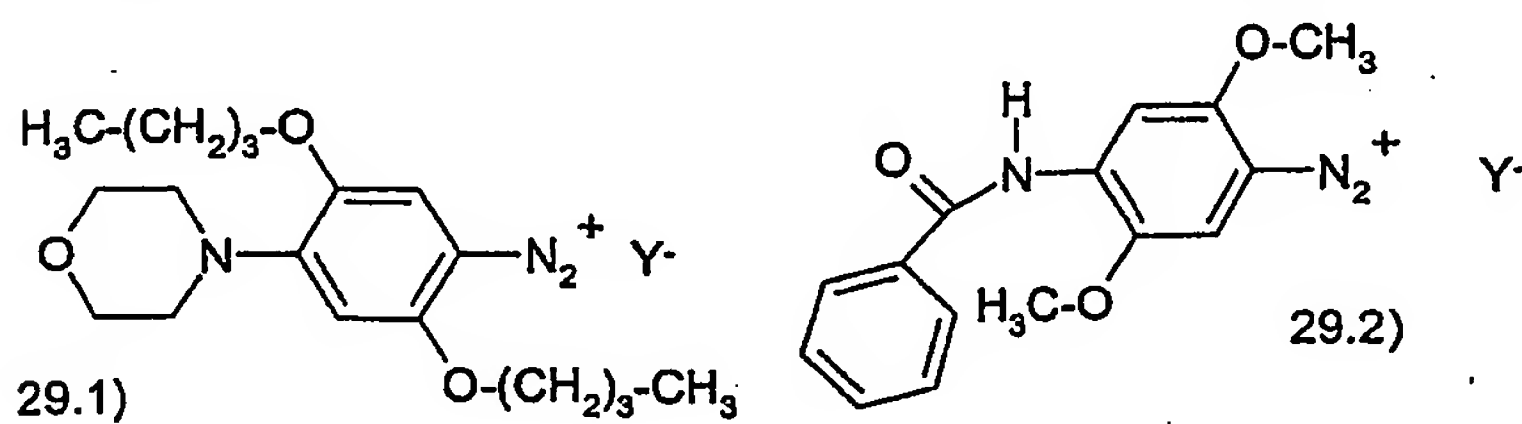
wobei R' und Y⁻ eine der bei Formel XXVIII angegebene Bedeutung hat, mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R'' umgesetzt wird.

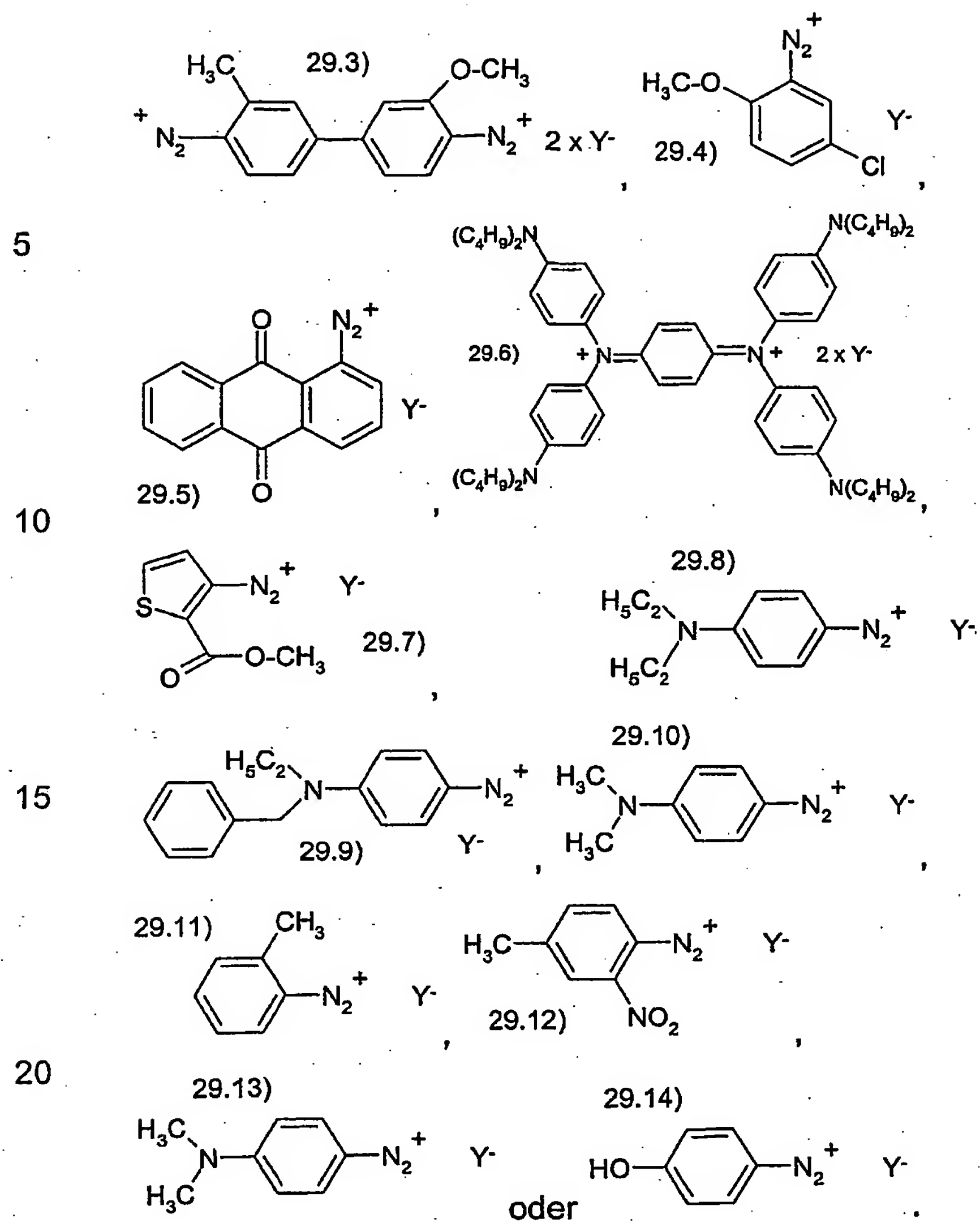
Die Umsetzung erfolgt bei Reaktionsbedingungen, die typisch sind für Azokupplungen und die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind, beispielsweise aus Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 21. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1988.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXIX.

Bevorzugte Verbindungen der Formel XXIX sind die folgenden

Verbindungen, wobei Y⁻ eine bei Formel I, den Formeln II-1 bis II-4 angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat:



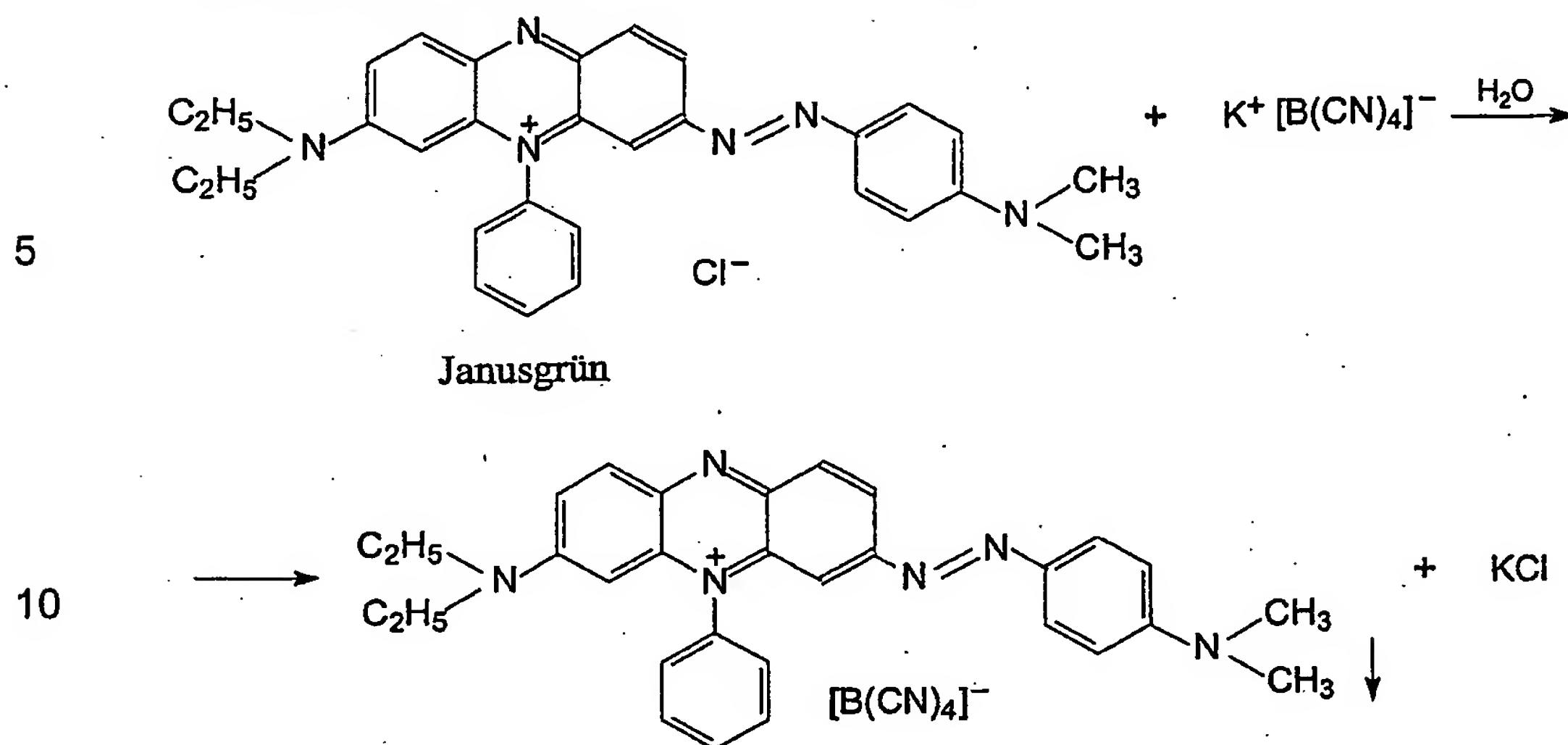


Die Synthese der Verbindungen der Formel XXIX erfolgt analog zu bekannten Methoden der Diazotierung mit nachfolgender Umsalzung, wie zuvor beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1:

Herstellung eines Azofarbstoffes als Tetracyanoborat aus Janusgrün



0,49 g (0,959 mmol) des Farbstoffes Janusgrün werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,15 g (0,975 mmol) Kalium tetracyanoborat, K[B(CN)₄], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

Man erhält 0,41 g Janusgrün als Tetracyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von 72,4 %.

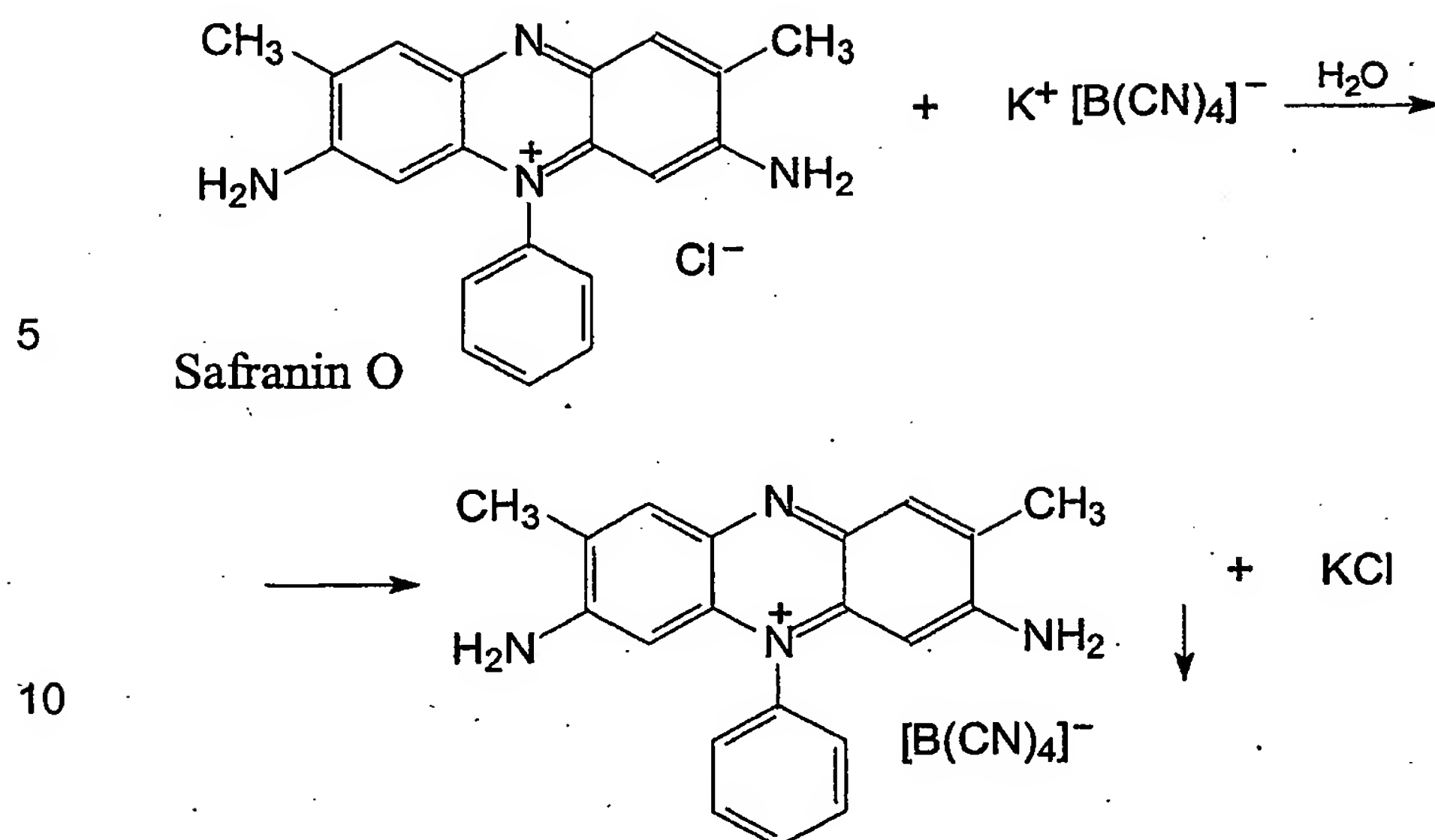
¹¹B NMR (Referenz: BF₃·OEt₂ extern; CD₃CN) : -38.58 s.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 0.99 m (CH₃), 1.24 m (CH₃), 3.03 m (2CH₃), 3.29 m (CH₂), 3.65 m (CH₂), 5.63 s (1H), 6.56 s (1H), 6.58 s (1H), 7.01 s (1H), 7.44-7.54 m (4H), 7.58 d (1H), 7.80-7.95 m (5H), 8.08 d (1H) ;

²⁵ J_{H,H} = 9.0 Hz.

Beispiel 2:

Herstellung eines Azinfarbstoffs als Tetracyanoborat aus Safranin O



15 0,57 g (1,62 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,26 g (1,69 mmol) Kalium tetracyanoborat, K[B(CN)₄], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

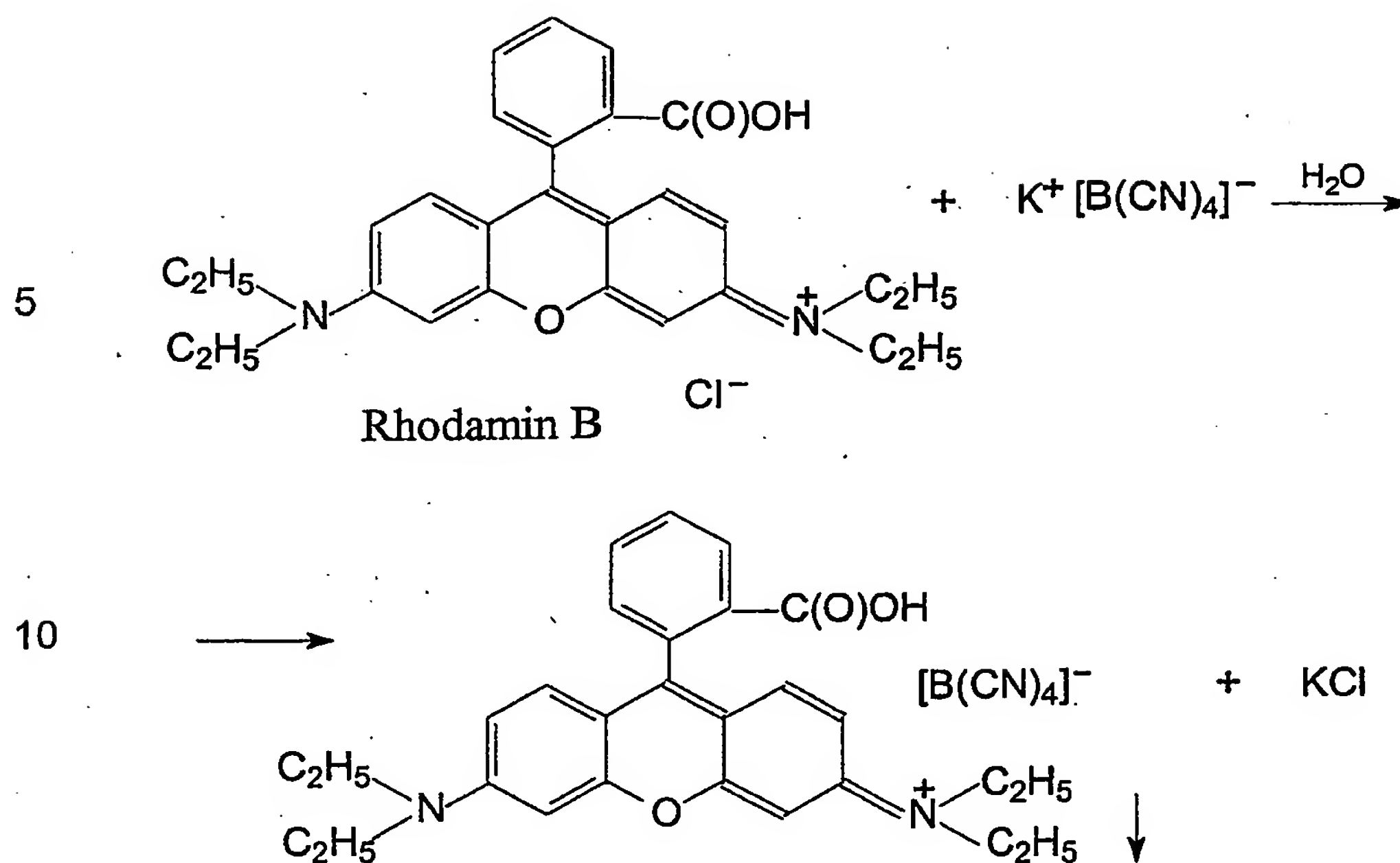
20 Man erhält 0,64 g Safranin O als Tetracyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von 91,8 %.

¹¹B NMR (Referenz: BF₃·OEt₂ extern; CD₃CN) : -38.57 s.

¹H NMR (Referenz: TMS ;CD₃CN) : 2.27 d (2CH₃), 5.99 br.s (2NH₂), 7.45-7.52 m (2H), 7.71 s (2H), 7.74-7.89 m (5H), ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz.

25 Beispiel 3:

Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als Tetracyanoborat aus Rhodamin B



15 0,68 g (1,42 mmol) des Farbstoffes Rhodamin B werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,23 g (1,50 mmol) Kalium tetracyanoborat, K[B(CN)₄], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

20 Man erhält 0,755 g Rhodamin B als Tetracyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von 95,2 %.

¹¹B NMR (Referenz: BF₃·OEt₂ extern; CD₃CN) : -38.60 s.

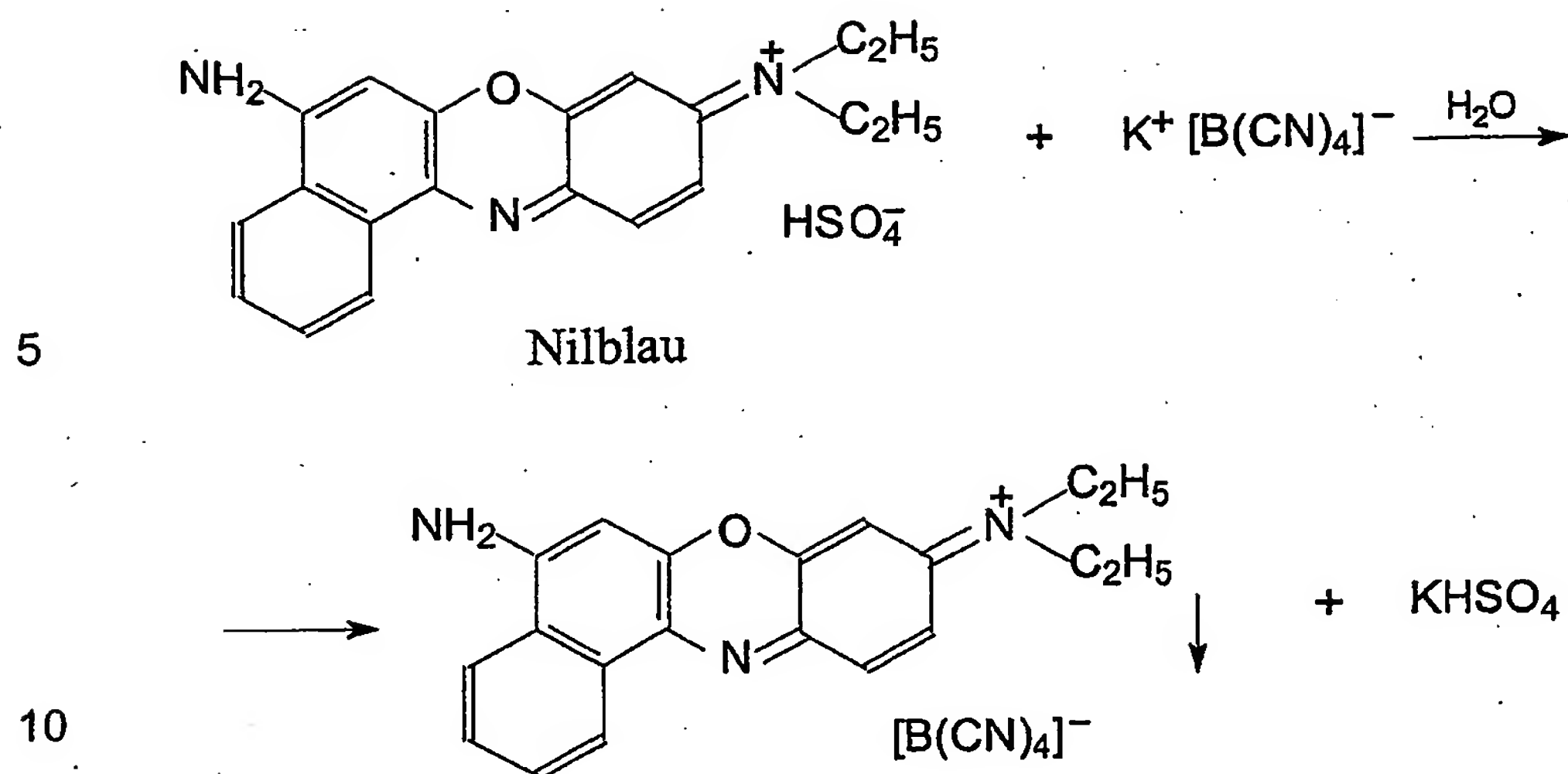
¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.25 t (4CH₃), 3.60 q (4CH₂), 6.82 s (1H), 6.83 s (1H), 6.90 d, 6.92 d (2H; A,B), 7.05 s, 7.07 s (2H; A,B), 7.36 d,d (1H), 7.74-7.85 m (2H), 8.27 d,d (1H); ³J_{H,H} = 7.1 Hz, J_{H,H} = 2.4 Hz, J_{A,B} = 9.5 Hz, J_{H,H} = 7.6 Hz, J_{H,H} = 1.0 Hz.

25

Beispiel 4:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Tetracyanoborat aus Nilblau

30



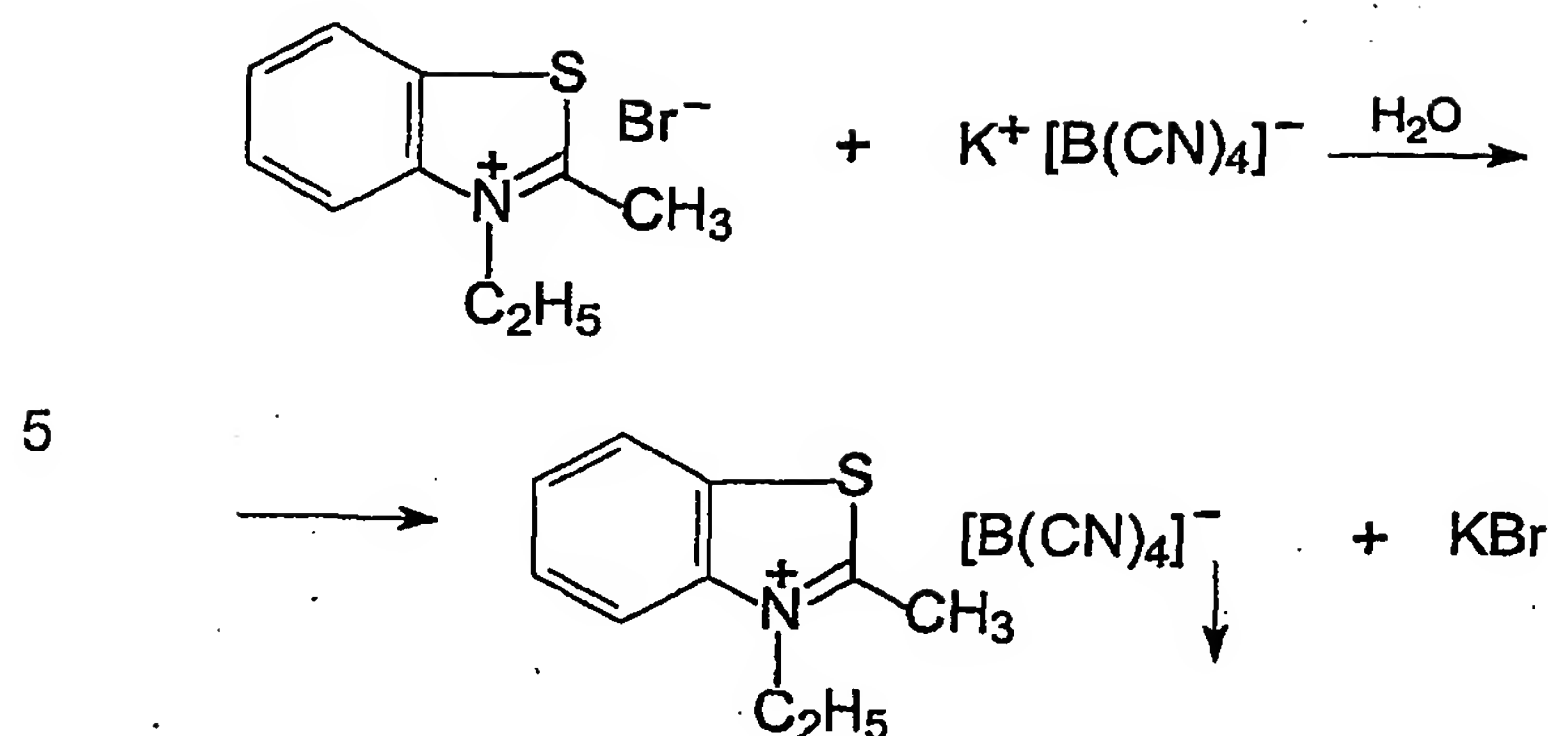
0,62 g (1,49 mmol) des Farbstoffes Nilblau Hydrogensulfat werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,24 g (1,56 mmol) Kalium tetracyanoborat, K[B(CN)₄], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum von 1,3 Pa bei 80°C getrocknet. Man erhält 0,59 g Nilblau als Tetracyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von 88,2 %.

¹¹B NMR (Referenz: BF₃·OEt₂ extern; CD₃CN) : -38.54 s.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.28 t (2CH₃), 3.56 q (2CH₂), 6.32 s (1H), 6.45 d (1H), 6.98 d,d (1H), 7.41 s (NH₂), 7.38 d (1H), 7.55-7.78 m (3H), 8.35 d (1H); ³J_{H,H} = 7.1 Hz , J_{H,H} = 3.1 Hz , J_{H,H} = 2.7 Hz , J_{H,H} = 9.5 Hz, J_{H,H} = 8.0 Hz.

Beispiel 5:

Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium Tetracyanoborat



10 Zu einer Lösung von 2,76 g (10,69 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazoliumbromid in 50 ml Wasser werden 1,64 g (10,66 mmol) Kalium tetracyanoborat, $K[B(CN)_4]$, in 5 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Die untere flüssige Phase wird mehrmals mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Mg_2SO_4 getrocknet.

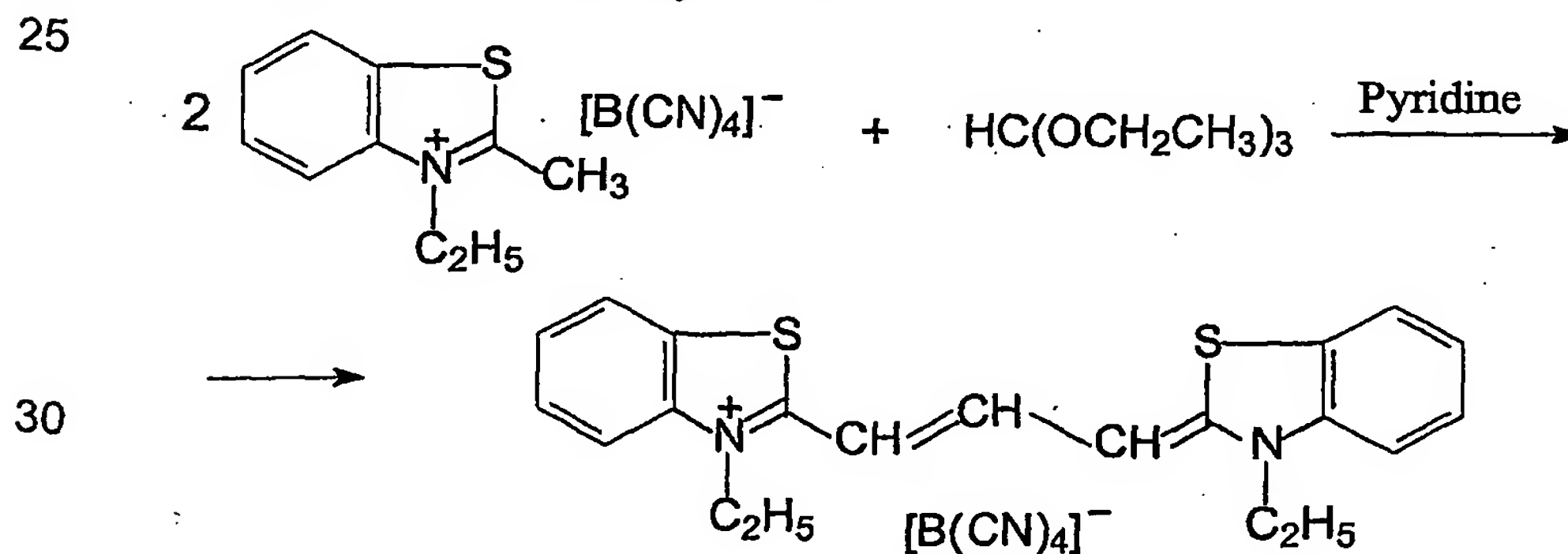
15 Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 1,3 Pa bei 60°C getrocknet.

Man erhält 2,78 g 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium Tetracyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von 89,1 %.

20 1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.53 t (CH_3), 3.09 s (CH_3), 4.67 q (CH_2), 7.79 t (1H), 7.89 t (1H), 8.10 d (1H), 8.21 d (1H); $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz.

Beispiel 6:

Herstellung von 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Tetracyanoborat



Zu einer Lösung von 0,710 g (4,79 mmol) Triethylorthoformiat in 15 ml trockenem Pyridin werden 2,73 g (9,32 mmol) 3-Ethyl-2-methylbenzthiazolium Tetracyanoborat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei einer Ölbad-Temperatur von 110-115°C unter

5 Schutzgasatmosphäre erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C wird der Feststoff mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet. Man erhält 1,76 g 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Tetracyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von

10 78,6 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.38 t (2 CH_3), 4.21 q (2 CH_2), 6.30 d (2H), 7.32 m (2H), 7.48 m (4H), 7.75 d (2H), 7.78 t (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 12.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $\text{J}_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz.

15

20

25

30

Beispiel 7:

Löslichkeitsuntersuchungen von Nilblau als Tetracyanoborat

Der in Beispiel 4 hergestellte Farbstoff aus Nilblau wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 1: Löslichkeit von Nilblau mit HSO_4^- oder $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Lösungsmittel	Hydrosulfatanion	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	++	++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	++
Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 8:

Löslichkeitsuntersuchungen von Rhodamin B als Tetracyanoborat

Der in Beispiel 3 hergestellte Farbstoff aus Rhodamin B wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Rhodamin B mit Chlorid als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 2: Löslichkeit von Rhodamin B mit Cl^- oder $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-+	++
Hexan	-	-
Diethylether	-+	++
Tetrahydrofuran	++	+++
Dimethylcarbonat	++	+++
Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 9:

Löslichkeitsuntersuchungen von Safranin O als Tetracyanoborat

Der in Beispiel 2 hergestellte Farbstoff aus Safranin O wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Safranin O mit Chlorid als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 3: Löslichkeit von Safranin O mit Cl^- oder $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	-
Hexan	-	-
Diethylether	-	+
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-+	++
Ethylacetat	-	++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 10:

Löslichkeitsuntersuchungen von Janusgrün als Tetracyanoborat

Der in Beispiel 1 hergestellte Farbstoff aus Janusgrün wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Janusgrün mit Chlorid als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

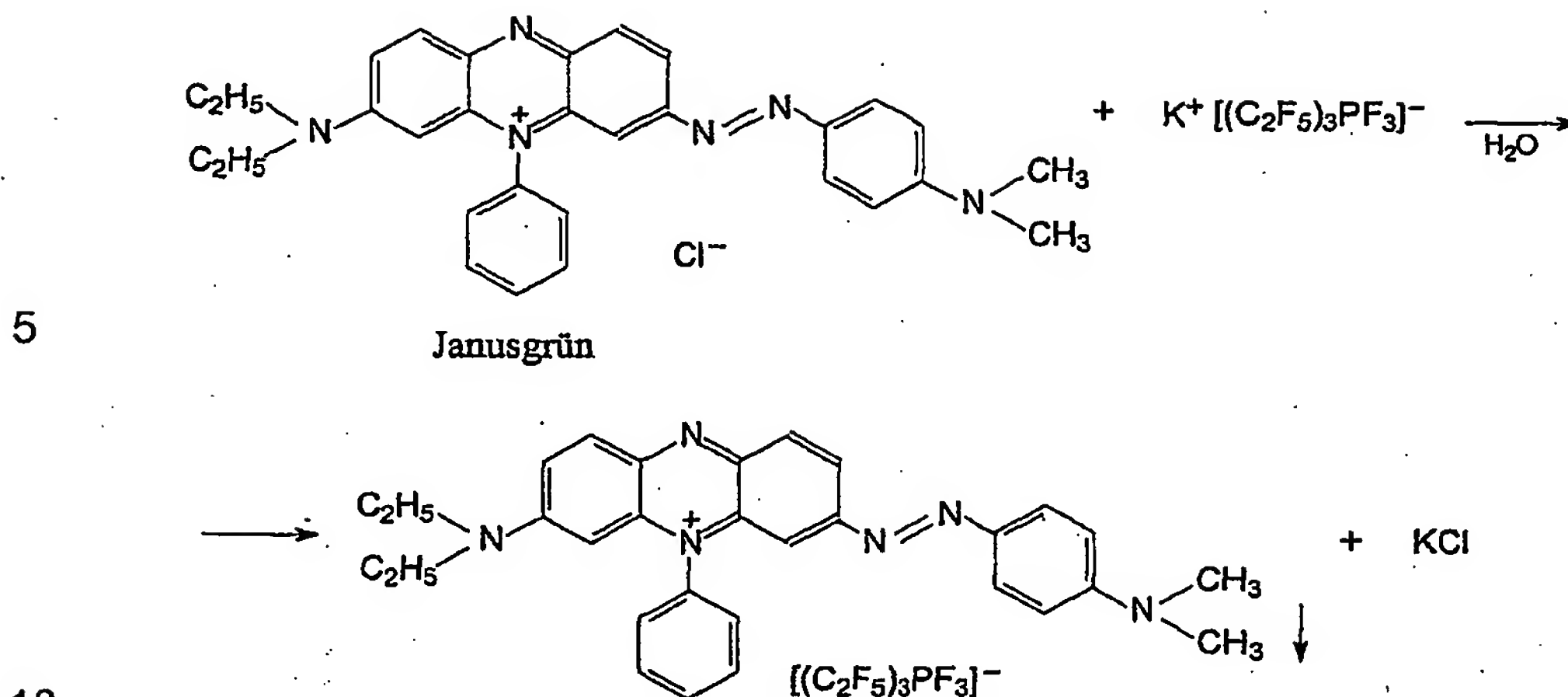
Tabelle 4: Löslichkeit von Janusgrün mit Cl^- oder $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	-	+
Tetrahydrofuran	++	+++
Dimethylcarbonat	+-	++
Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 11:

Herstellung eines Azofarbstoffes als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Janusgrün



0,347 g (0,679 mmol) des Farbstoffes Janusgrün werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,380 g (0,7853 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃], in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,481 g Janusgrün als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 77 %.

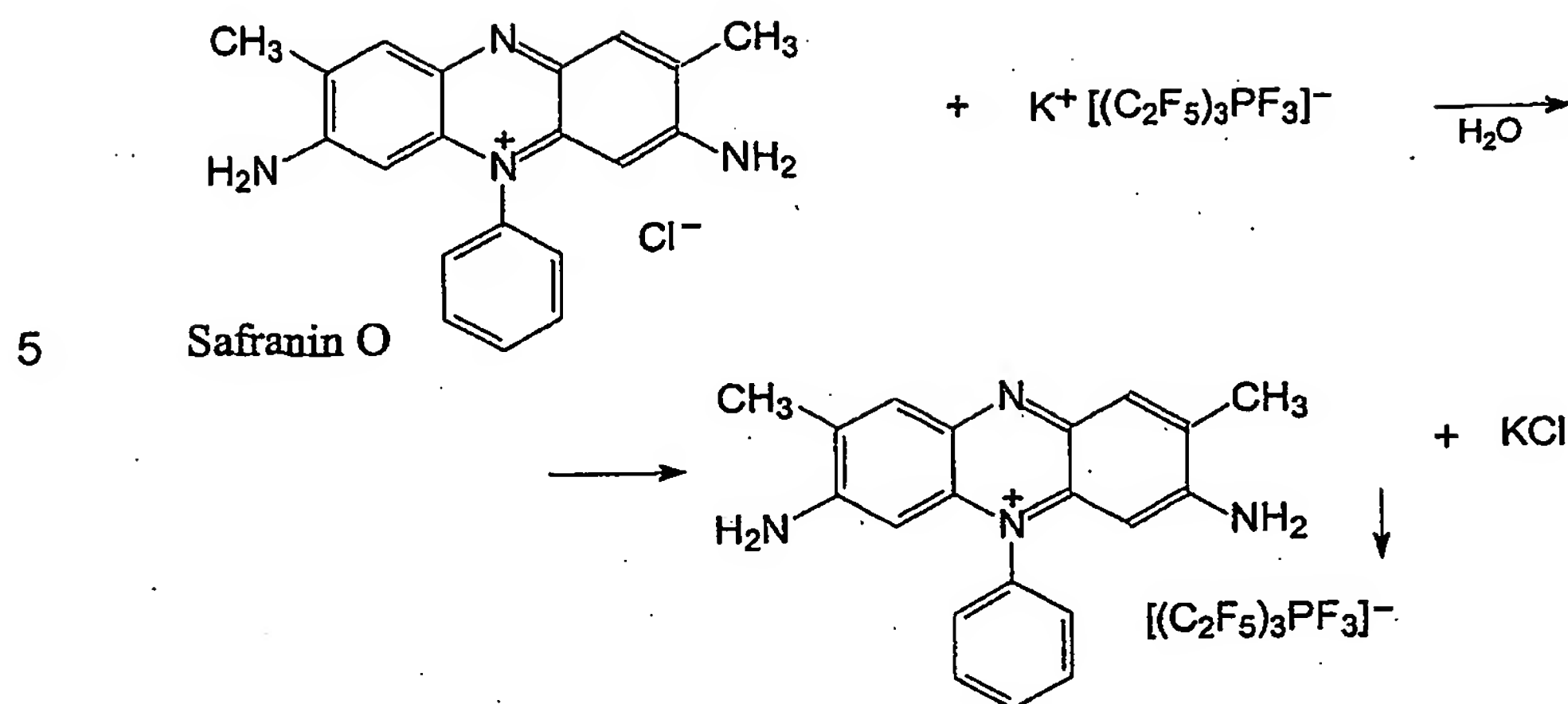
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.54 d,m (PF), -79.63 m (CF₃), -81.32 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.02 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 86 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.01 m (CH₃), 1.27 m (CH₃), 3.06 m (2CH₃), 3.32 m (CH₂), 3.67 m (CH₂), 5.68 d (1H), 6.62 s (1H), 6.65 s (1H), 7.08 d (1H), 7.50-7.66 m (5H), 7.85-7.98 m (5H), 8.15 d (1H) ; J_{H,H} = 2.5 Hz ; J_{H,H} = 1.8 Hz ; J_{H,H} = 9.0 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 12:

Herstellung eines Azinfarbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Safranin O



0,513 g (1,46 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,780 g (1,61 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 1,019 g Safranin O als als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 91,8 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.67 m (CF₃), -81.35 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.07 dm (CF₂) -115.68 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

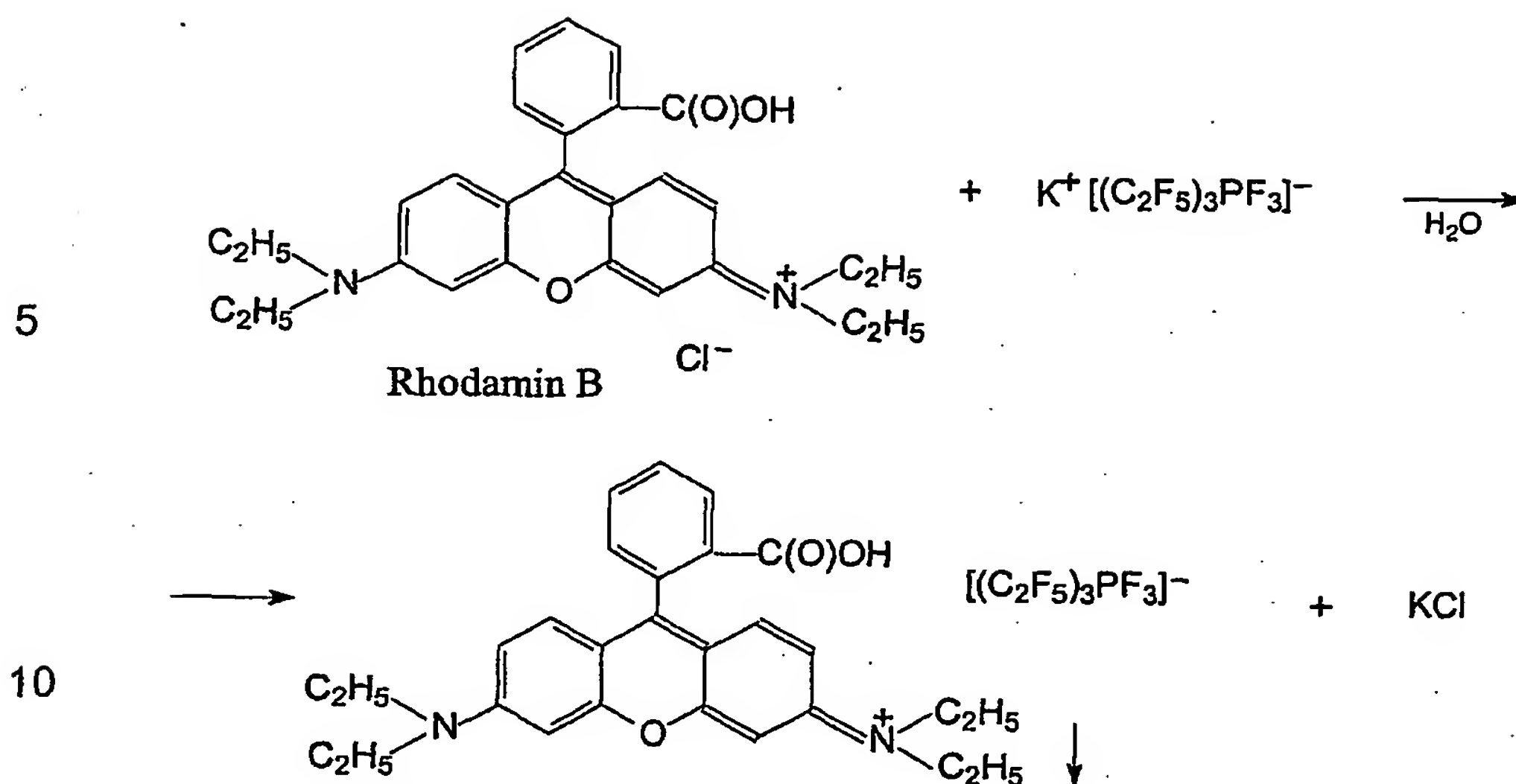
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 2.30 br.s (2CH₃), 6.00-6.08 br.s (2NH₂), 7.48-7.55 m (2H), 7.75-7.78 m (2H), 7.83-7.91 m (5H).

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 13:

Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Rhodamin B



0,462 g (0,964 mmol) des Farbstoffes Rhodamin B werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,502 g (1,037 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,600 g Rhodamin B als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 70 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.58 d,m (PF), -79.64 m (CF₃), -81.34 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.64 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

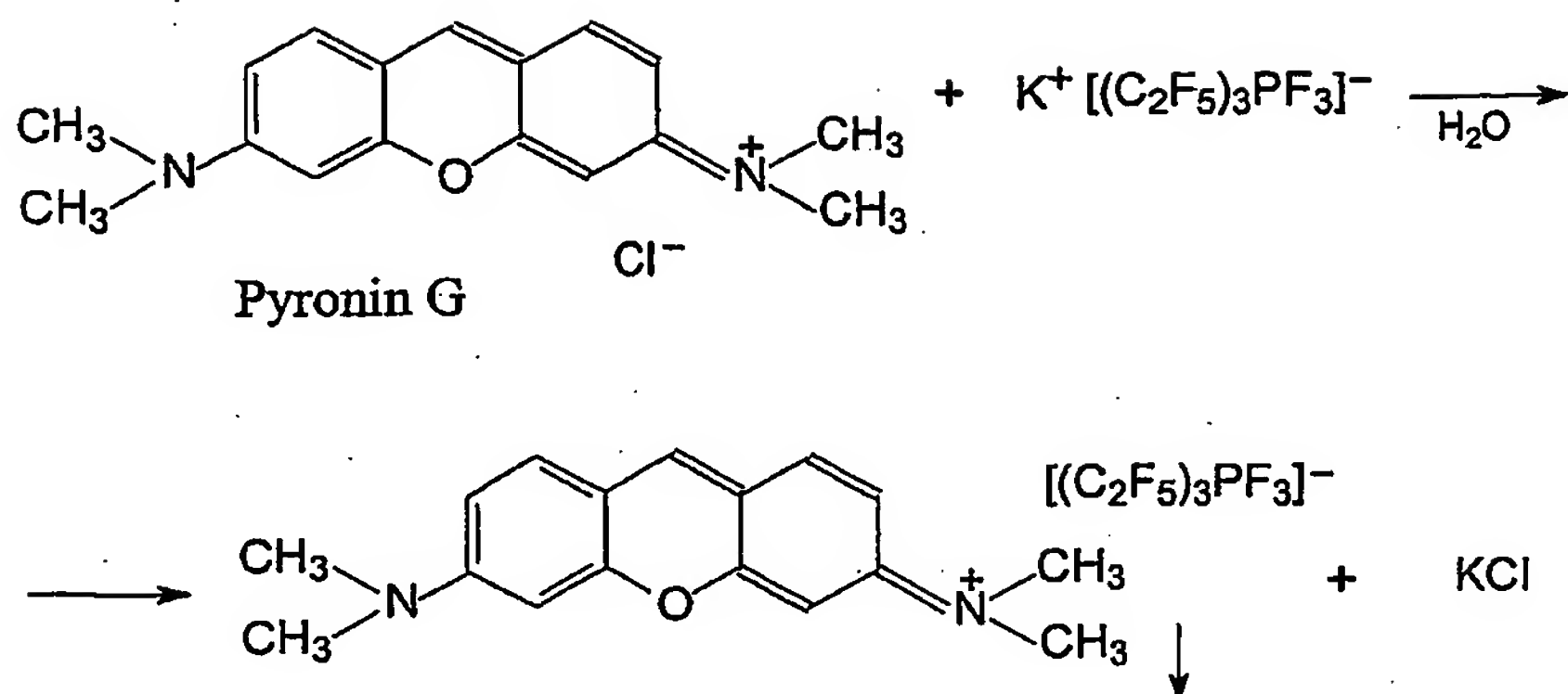
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.28 t (4CH₃), 3.64 q (4CH₂), 6.85 s (1H), 6.86 s (1H), 6.93 d, 6.96 d (2H; A,B), 7.07 s, 7.11 (2H; A,B), 7.39 d,d (1H), 7.77-7.90 m (2H), 8.32 d,d (1H); ³J_{H,H} = 7.1 Hz, J_{H,H} = 2.5 Hz, J_{H,H} = 1.5 Hz, J_{H,H} = 7.4 Hz, J_{H,H} = 9.2 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄; Solvent: CD₃CN) : -148.4 q,m.

Beispiel 14:

Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als

30 Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Pyronin G



5

10

15

20

25

30

0,356 g (1,176 mmol) des Farbstoffes Pyronin G werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,602 g (1,243 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,655 g Pyronin G als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 78,2 %.

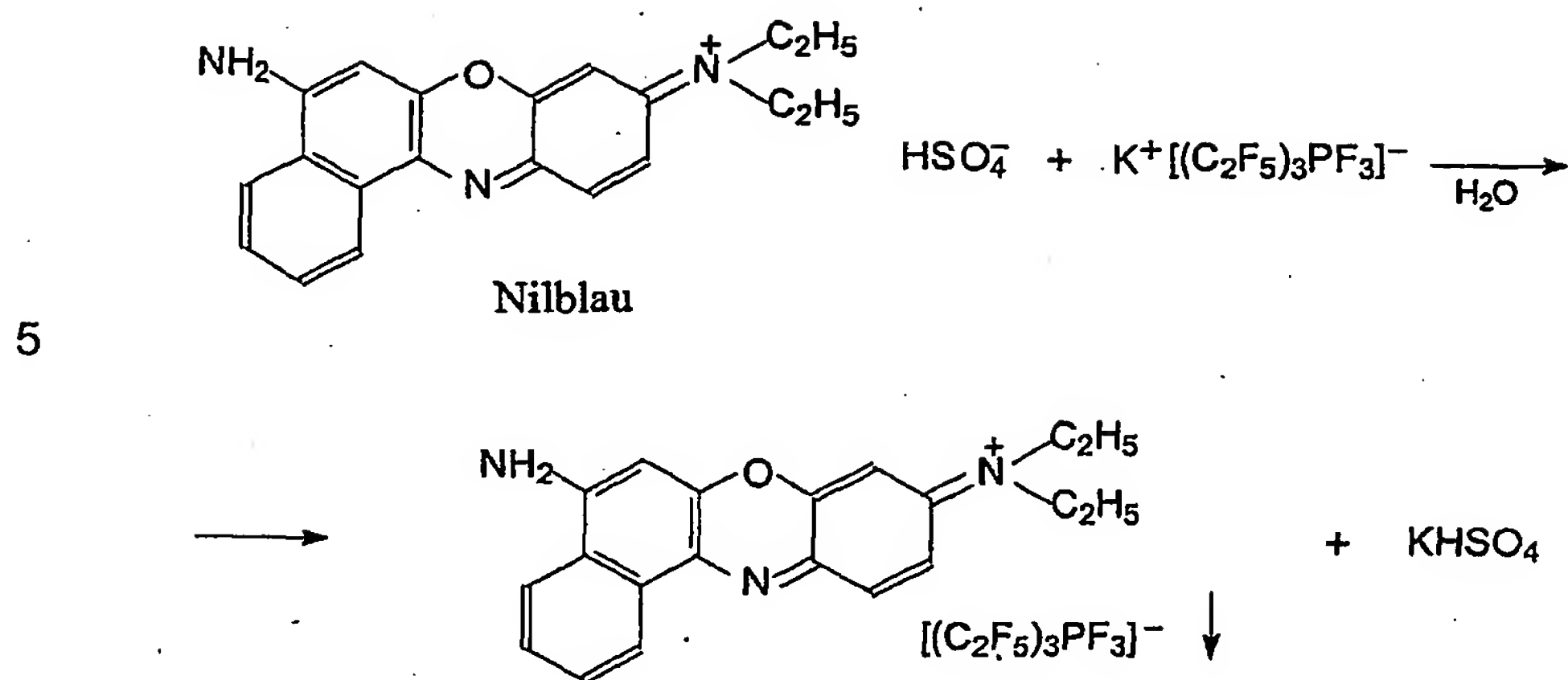
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.56 d,m (PF), -79.62 m (CF₃), -81.31 m (2CF₃), -86.96 d,m (PF₂), -115.02 dm (CF₂) -115.63 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 891 Hz, ¹J_{P,F} = 904 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.25 s (4CH₃), 6.69 s (1H), 6.70 s (1H), 7.03 d, 7.06 d (2H; A,B), 7.67 s, 7.70 (2H; A,B), 8.38 br.s (1H); J_{H,H} = 2.4 Hz, J_{H,H} = 9.3 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 15:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Nilblau



0,511 g (1,23 mmol) des Farbstoffes Nilblau Hydrogensulfat werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,725 g (1,50 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,832 g Nilblau als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 89,1 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.65 m (CF₃), -81.33 m (2CF₃), -87.00 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.66 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 903 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

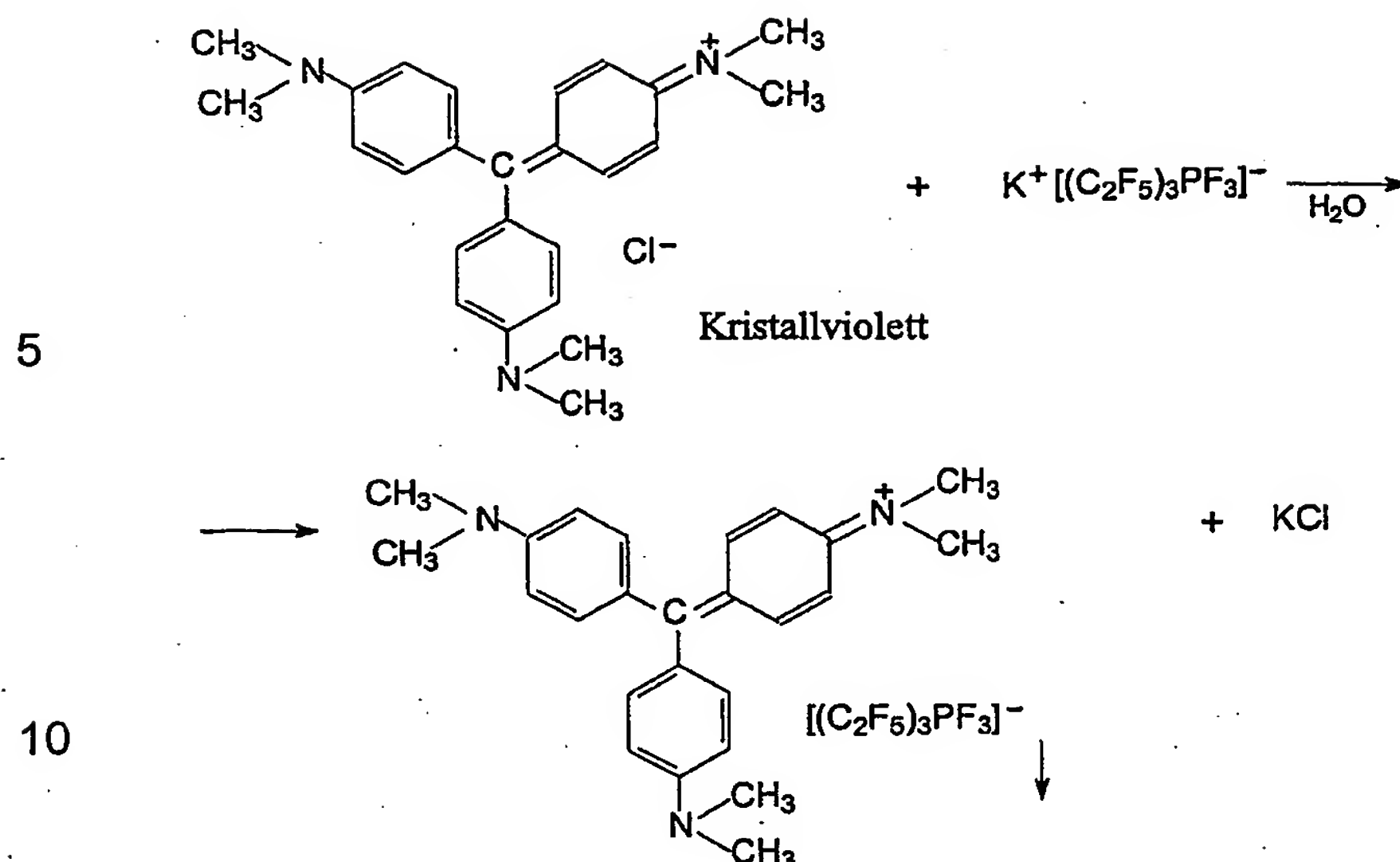
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.30 t (2CH₃), 3.62 q (2CH₂), 6.54 s (1H), 6.62 d (1H), 7.10 d,d (1H), 7.50-7.98 m (6H), 8.59 d,d (1H);

³J_{H,H} = 7.2 Hz, J_{H,H} = 2.7 Hz, J_{H,H} = 8.2 Hz, J_{H,H} = 9.5 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.5 q,m.

Beispiel 16:

Herstellung eines Triphenylmethan-Farbstoffs als
Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Kristallviolett



0,359 g (0,88 mmol) des Farbstoffes Kristallviolett werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,508 g (1,049 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,559 g Kristallviolett als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 77,7 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.58 m (CF₃), -81.28 m (2CF₃), -86.92 d,m (PF₂), -115.06 dm (CF₂) -115.57 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 83 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

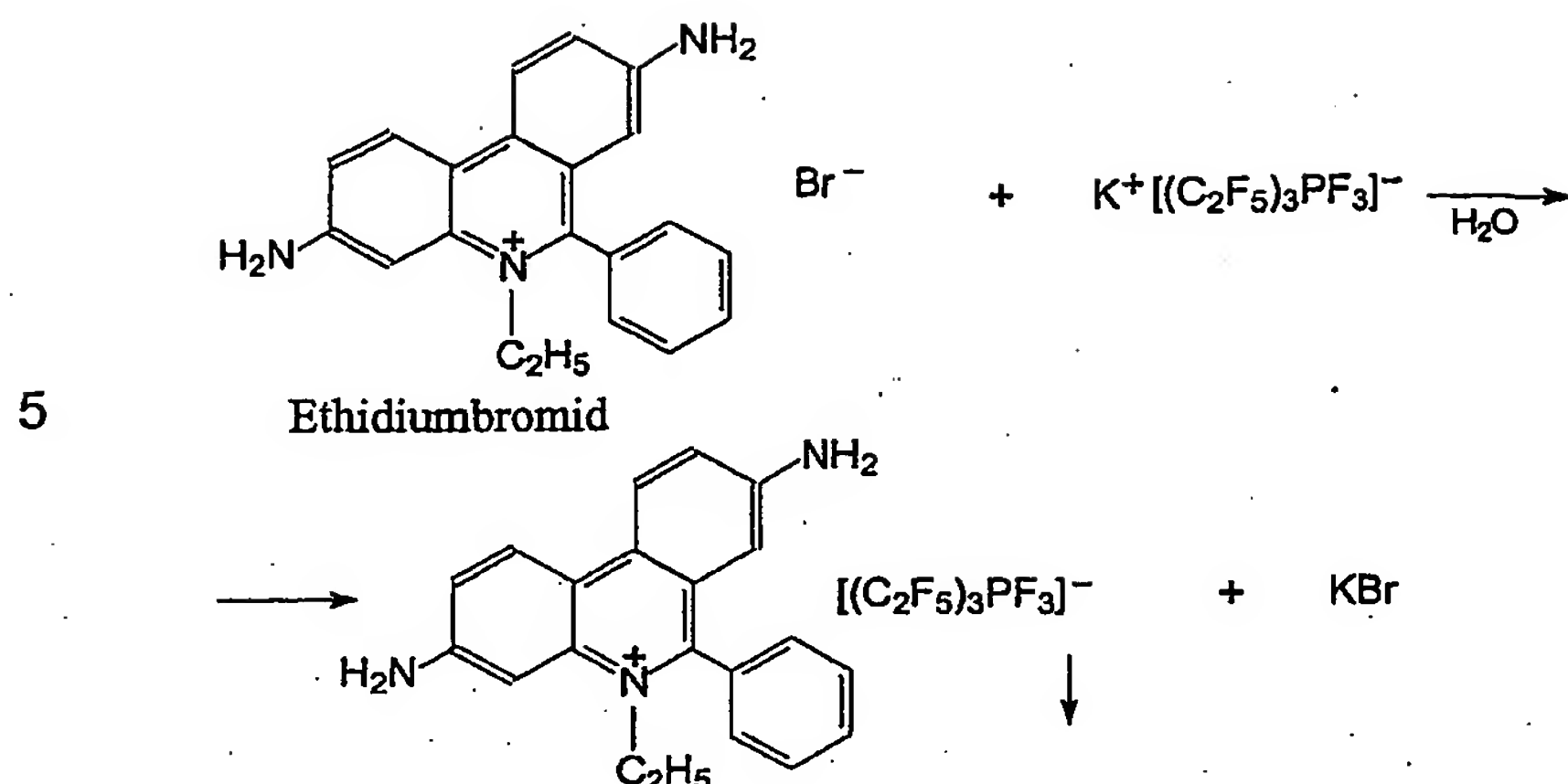
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.20 s (6CH₃), 6.90 d,m ; 7.30 d,m (12H; A,B), J_{H,H} = 9.3 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 17:

Herstellung eines Chinolin-Farbstoffs als

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Ethidiumbromid



0,114 g (0,289 mmol) des Farbstoffes Ethidiumbromid werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,140 g (0,289 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 2 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird mit 50 cm³ Diethylether extrahiert und das Extrakt 2 x mit 40 cm³ Wasser gewaschen und mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. 0,207 g Ethidium als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 94,5 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.63 m (CF₃), -81.31 m (2CF₃), -87.00 d,m (PF₂), -115.02 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 84 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

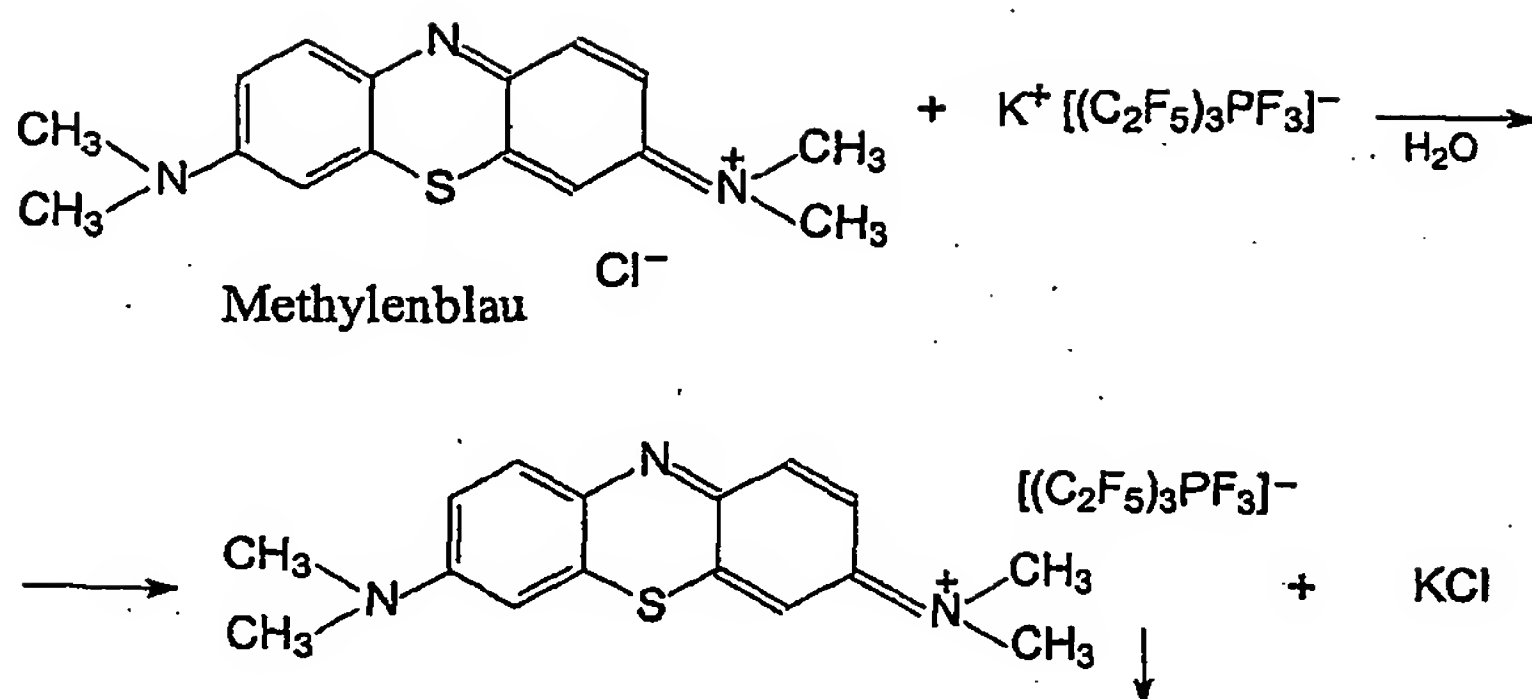
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.46 t (CH₃), 4.55 q (CH₂), 4.4 br. s (2NH₂), 6.45 d (1H), 7.30-7.83 m (8H), 8.42 d (1H), 8.50 d (1H); ³J_{H,H} = 7.2 Hz, J_{H,H} = 2.4 Hz, J_{H,H} = 9.3 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 18:

Herstellung eines Thiazin-Farbstoffs als

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Methylenblau



5

10

15

20

0,210 g (0,657 mmol) des Farbstoffes Methylenblau werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,325 g (0,671 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,432 g Methylenblau als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 90,2 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.56 d,m (PF), -79.64 m (CF₃), -81.33 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.65 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 83 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.29 s (4CH₃), 7.10 s (1H), 7.11 s (1H), 7.28 d,d (2H; A,B), 7.80 d (2H; A,B), J_{H,H} = 2.3 Hz, J_{H,H} = 9.5 Hz.

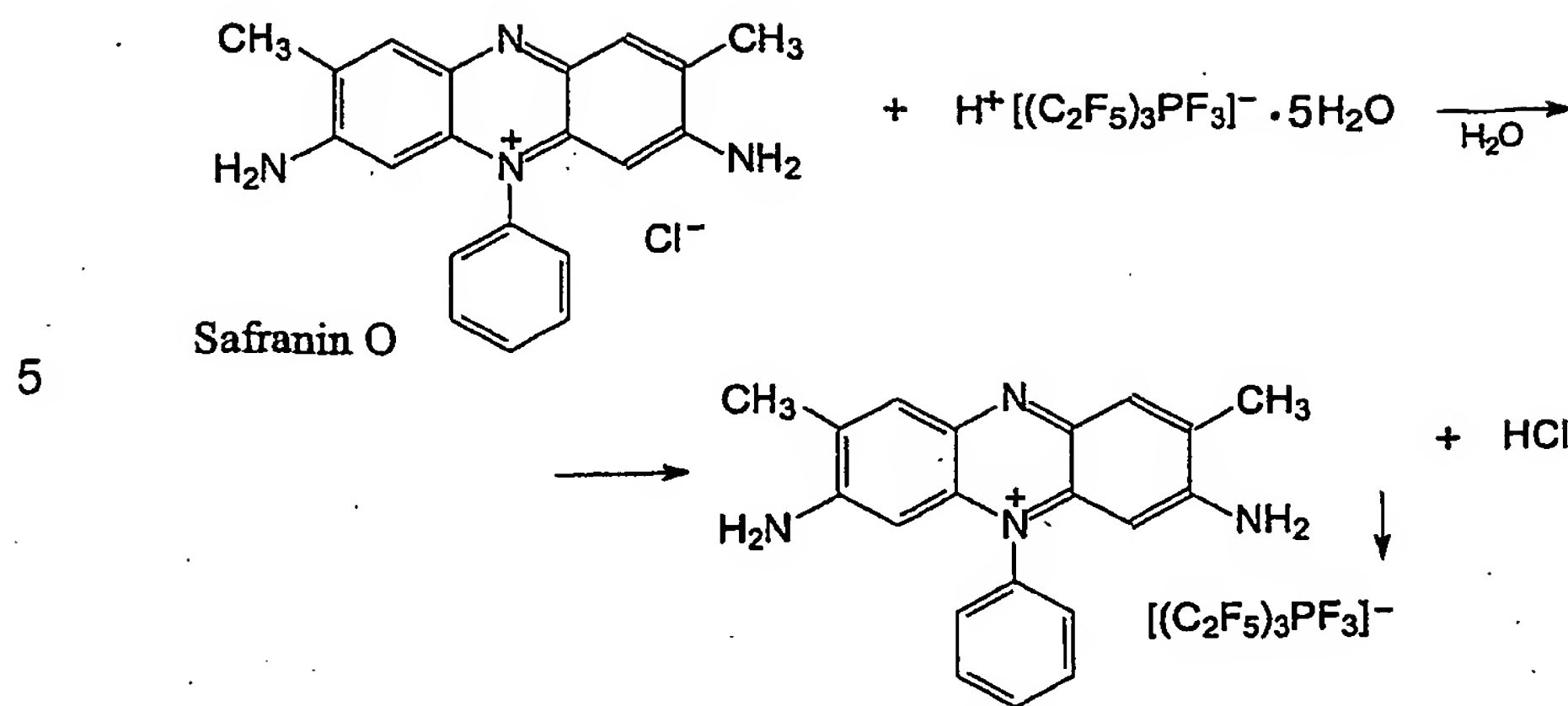
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.5 q,m.

Beispiel 19:

25

Herstellung eines Azin-Farbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Safranin O

30



10 0,250 g (0,712 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,390g (0,727 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im

15 Vakuum getrocknet. 0,490 g Safranin als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 90,6 %.

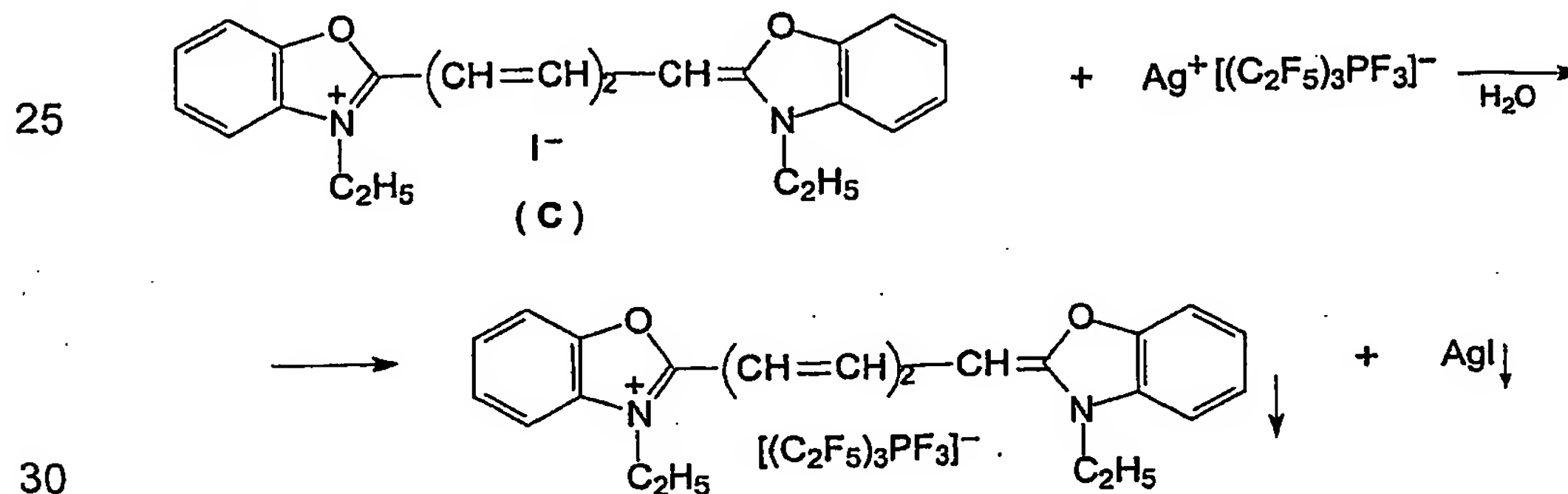
Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert und entspricht den in Beispiel 12 angegebenen Daten.

20

Beispiel 20:

Herstellung eines Carbocyanin-Farbstoffs als

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



0,070 g (0,130 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, werden in 5 cm³ Wasser mit 0,020 g

(0,086 mmol) Silberoxid neutralisiert. Die resultierende Lösung wird zu einer Lösung aus 0,050 g (0,103 mmol) des Cyaninfarbstoffes (C) in 200 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 12 x mit 10 cm³ Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 60°C getrocknet. 0,035 g Carbo-cyaninfarbstoff als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 42,2 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.61 m (CF₃), -81.30 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.01 dm (CF₂) -115.61 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.40 t (2CH₃), 4.11 q (2CH₂), 5.78 d (2H), 6.34 t (1H), 7.29-7.55 m (8H), 7.80 t (1H); ³J_{H,H} = 7.2 Hz, J_{H,H} = 13.0 Hz.

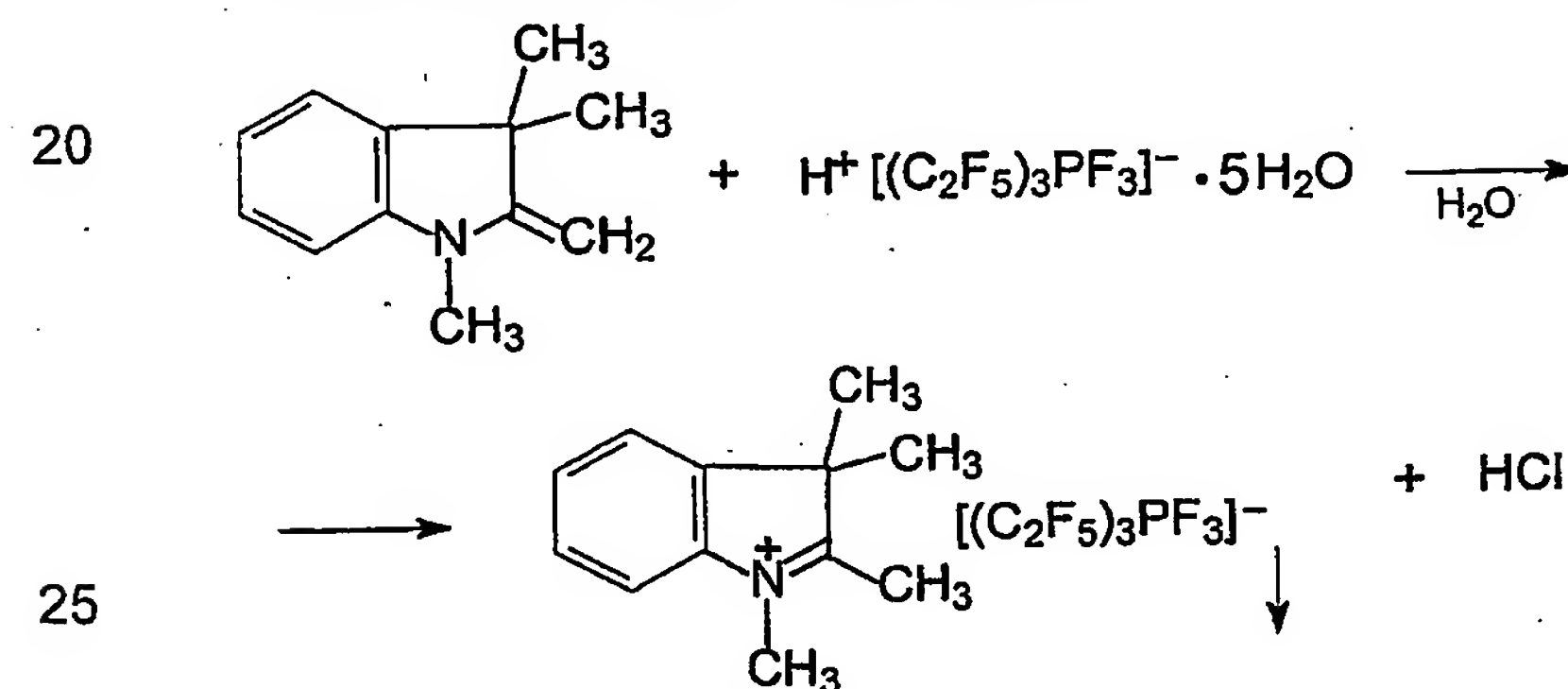
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

15

Beispiel 21:

Herstellung von 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



4,00 g (7,46 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorsäure Pentahydrat, H[(C₂F₅)₃PF₃] 5 H₂O, werden in 15 cm³ Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 1,175 g (6,78 mmol) 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin (Fischer-Base) unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei

30

1,3 Pa und Raumtemperatur getrocknet. 4,16 g 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 99 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt 81°C.

5 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.51 d,m (PF), -79.54 m (CF_3), -81.23 m (2CF_3), -86.90 d,m (PF_2), -114.88 dm (CF_2) -115.49 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98 \text{ Hz}$.

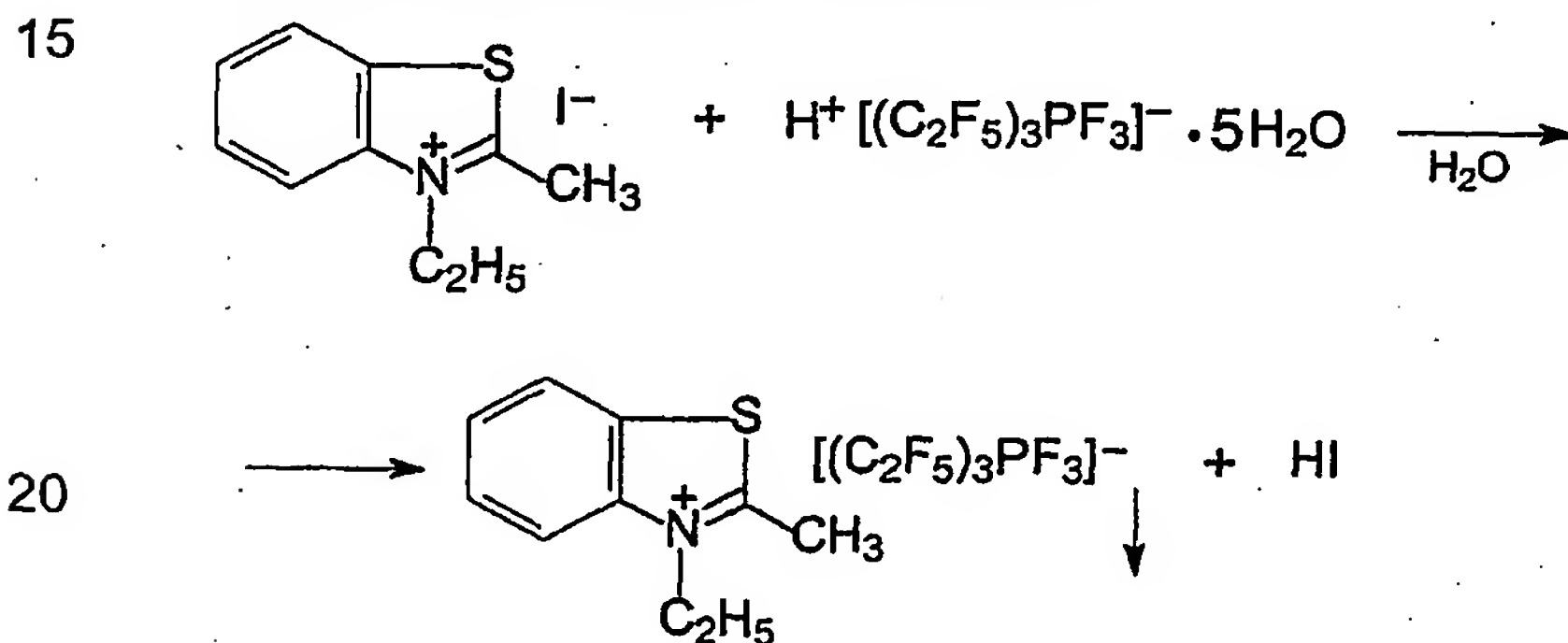
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.55 s (2CH_3), 2.69 q (CH_3), 2.69 q (CH_3), 7.61-7.76 m (4H); $\text{J}_{\text{H,H}} = 0.7 \text{ Hz}$.

10 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.3 q,m.

Beispiel 22:

Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



4,39 g (8,19 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, werden in 30 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 2,5 g (8,19 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium iodid unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet. 5,03 g 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 98,4 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt 62-63°C.

25

30

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF), -79.68 m (CF_3), -81.37 m (2CF_3), -86.94 d,m (PF_2), -114.99 dm (CF_2) -115.63 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 888$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 903$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98$ Hz.

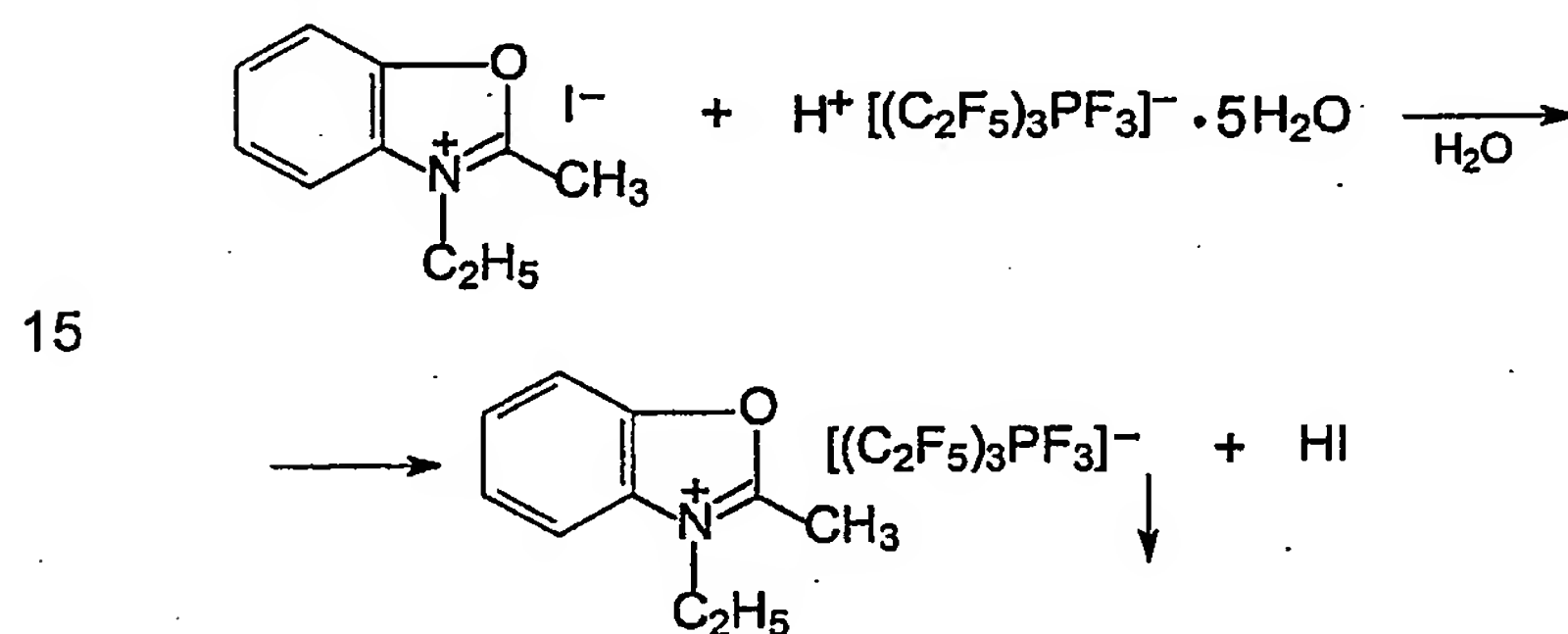
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.54 t (CH_3), 3.09 s (CH_3),
 5 4.67 q (CH_2), 7.79 t (1H), 7.89 t (1H), 8.10 d (1H), 8.22 d (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.0 q,m.

Beispiel 23:

10 Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



20 4,63 g (8,64 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, werden in 30 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 2,5 g (8,64 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium iodid unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei 1,3 Pa
 25 und 60°C getrocknet. 4,49 g 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 85,6 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt $71-72^\circ\text{C}$.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF), -79.68 m (CF_3), -81.40 m (2CF_3), -86.94 d,m (PF_2), -114.99 dm (CF_2) -115.64 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 891$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 903$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98$ Hz.

30

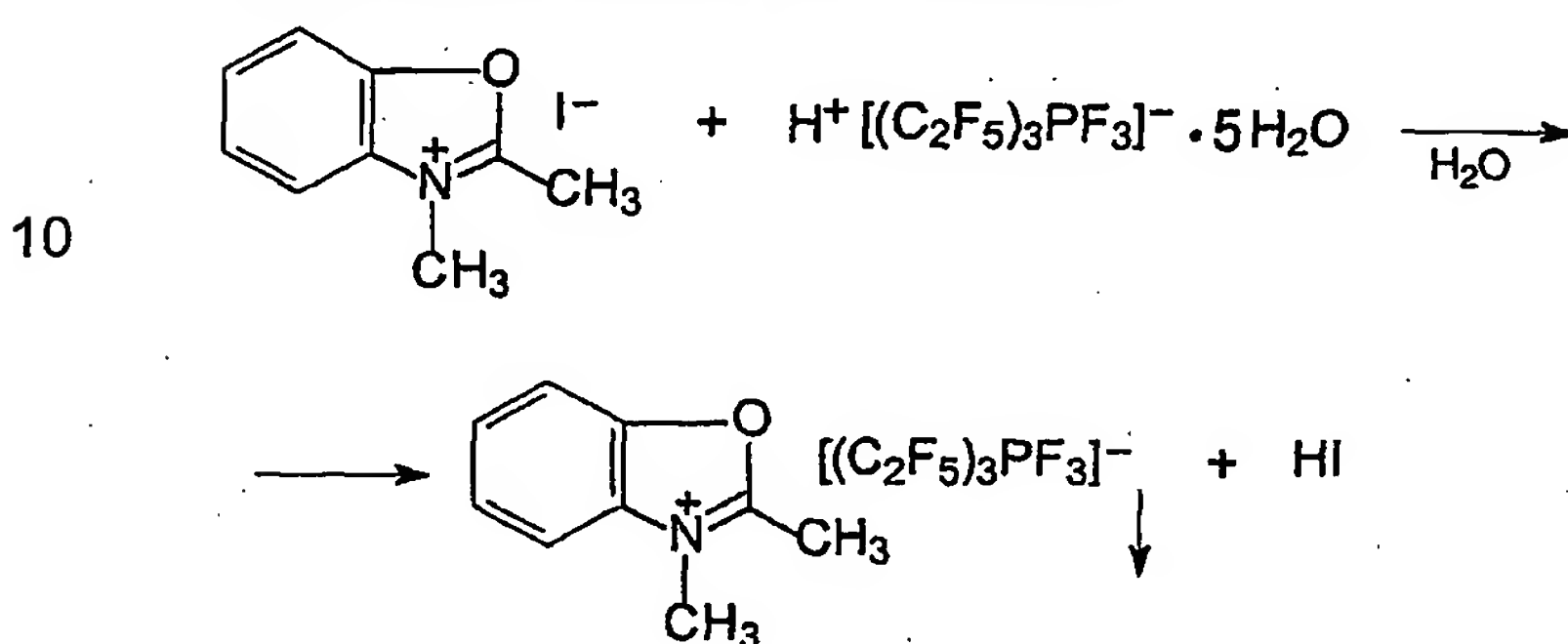
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.54 t (CH_3), 3.00 s (CH_3),
 4.50 q (CH_2), 7.73-7.81 m (2H), 7.88-7.96 m (2H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz.
 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.0 q,m.

5

Beispiel 24:

Herstellung von 2,3-dimethyl-benzoxazolium

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



15

9,37 g (17,48 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat,
 $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, werden in 15 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung
 werden 4,81 g (17,48 mmol) 2,3-Dimethyl-benzoxazolium iodid in 50 cm^3
 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x
 mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum
 bei 1,3 Pa und 70°C getrocknet. 10,12 g 2,2-Dimethyl-benzoxazolium
 Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt
 85,6 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt 94 -
 95°C .

25

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.59 d,m (PF), -79.69 m
 (CF_3), -81.38 m (2CF_3), -86.96 d,m (PF_2), -115.01 dm (CF_2) -115.65 dm
 (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 909$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 81$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 99$ Hz.

30

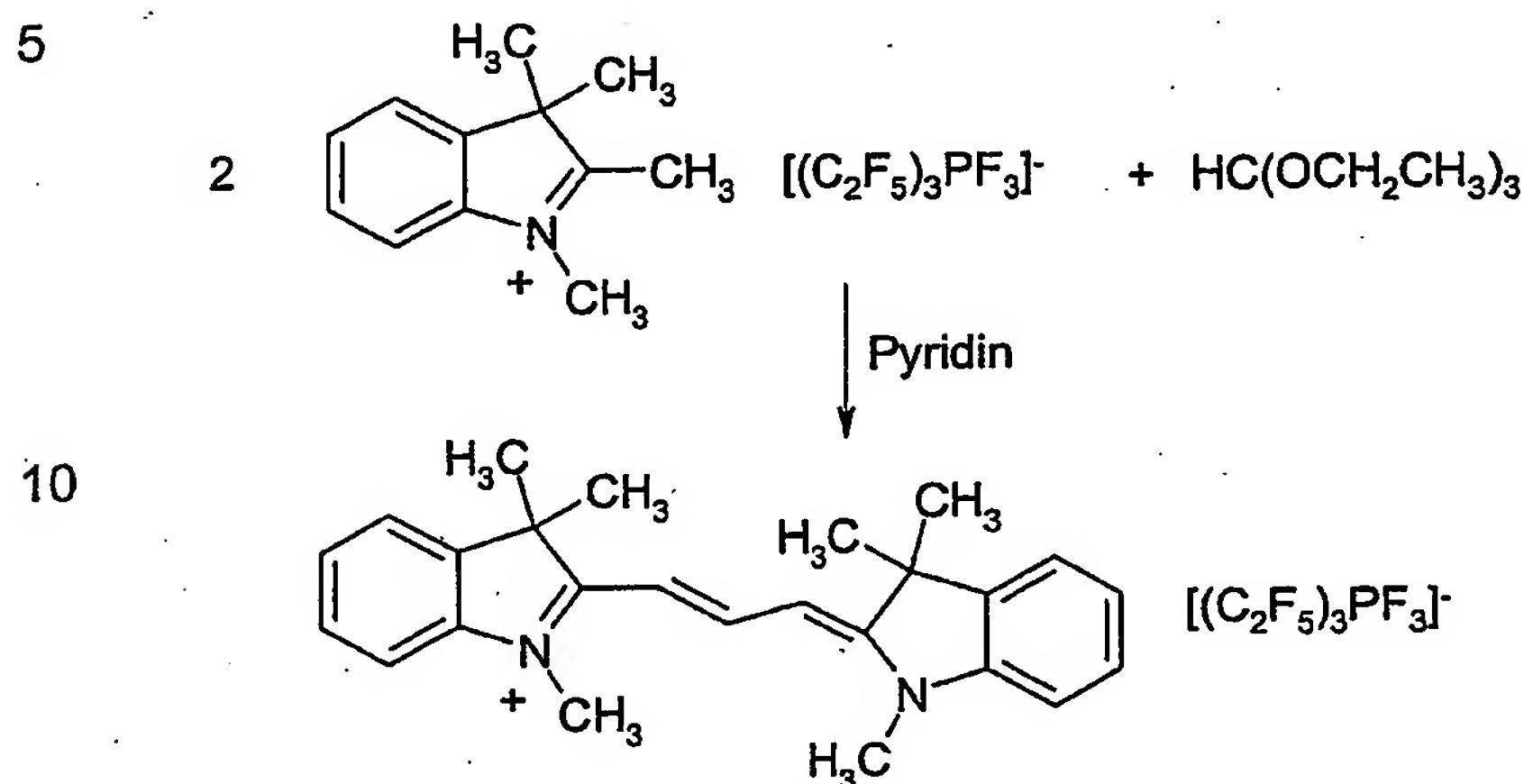
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 2.99 s (CH_3), 4.01 s (CH_3),
 7.74-7.81 m (2H), 7.84-7.94 m (2H).

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.1 q,m.

Beispiel 25:

Herstellung von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



15 Zu einer Lösung von 0,194 g (1,31 mmol) Triethylorthoformiat in 15 cm³ Pyridin werden 1,642 g (2,65 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 13 h erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 15 cm³ Ethanol aufgenommen und mit 0,11 g NaOH in 50 cm³ Ethanol versetzt. Nach Abdestillieren des Ethanols wird der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase 3 x mit 100 cm³ Wasser gewaschen und getrocknet. Dichlormethan wird abdestilliert und der Rückstand wird im Vakuum bei 60°C getrocknet. 0,79 g 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wird erhalten. Die Ausbeute beträgt 74,3 %.

20

25

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.50 d,m (PF), -79.68 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -86.95 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.68 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 888 Hz, ¹J_{P,F} = 906 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

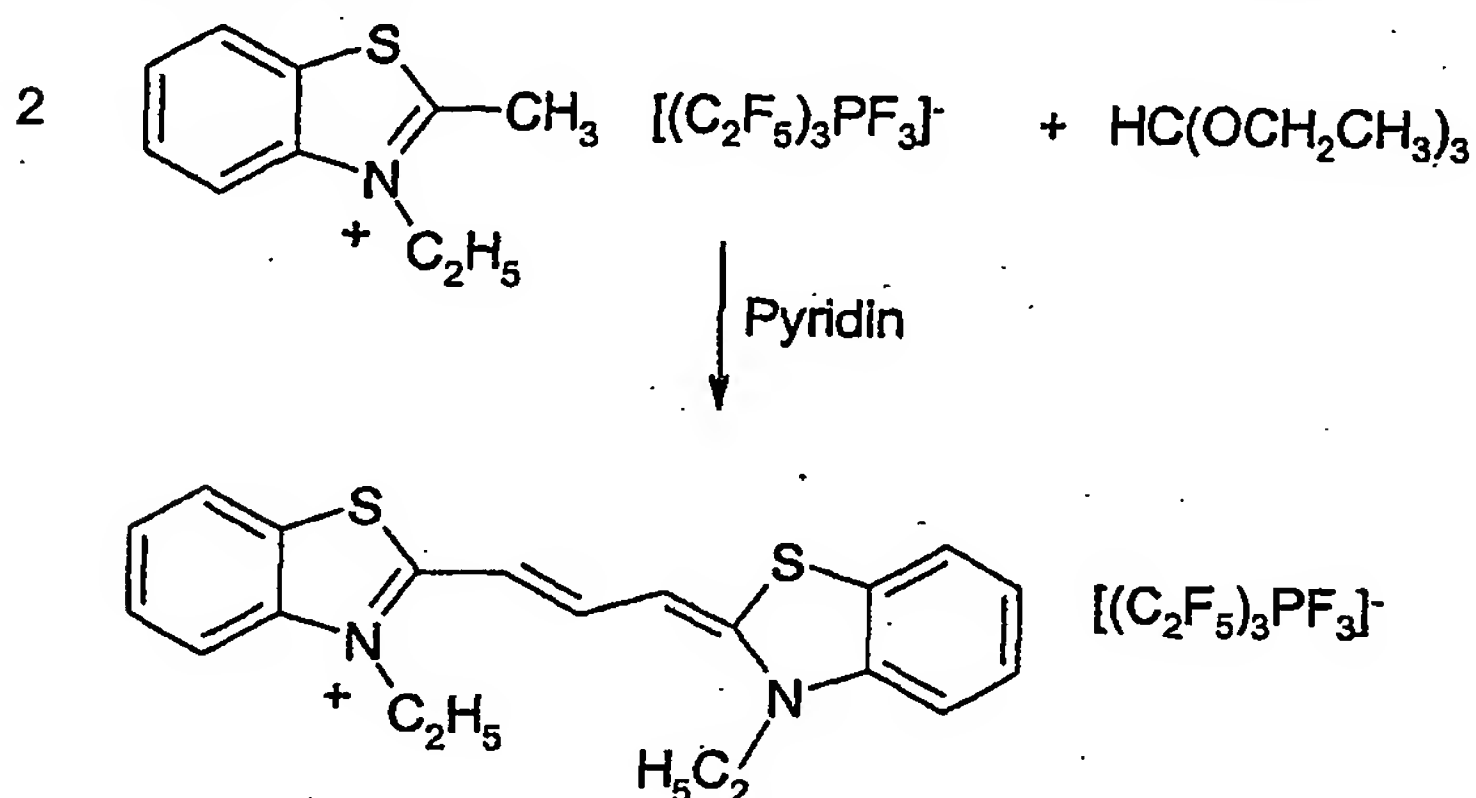
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.71 s (4CH₃), 3.57 s (2CH₃), 6.27 d (2H), 7.28 d,d,d (4H), 7.43 t,d (2H), 7.50 d (2H), 8.46 t (1H); ³J_{H,H} = 13.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.0 Hz.

30

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.0 q,m.

Beispiel 26:

Herstellung von 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat



15 Analog zu Beispiel 15 werden 0.28 g (1.89 mmol) Triethylorthoformiat mit 2.35 g (3.77 mmol) 1-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium-tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat in Pyridin umgesetzt. Es werden 1,00 g 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat in einer Ausbeute von 65,4 % erhalten.

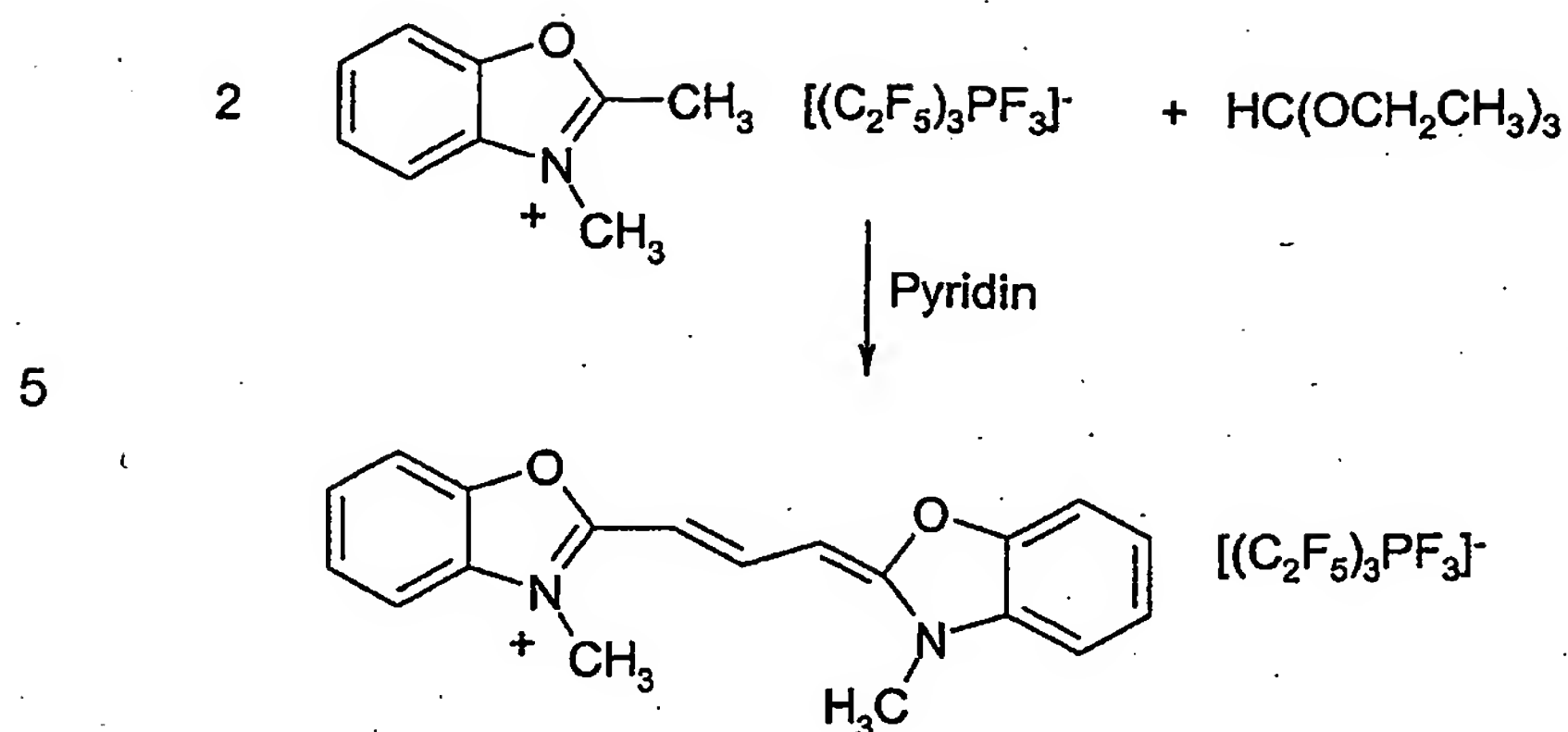
20 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF), -79.67 m (CF_3), -81.37 m (2CF_3), -86.95 d,m (PF_2), -114.99 dm (CF_2) -115.66 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 888$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 903$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 80$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 97$ Hz.

25 ^1H NMR (Referenz: TMS; Solvent: CD_3CN) : 1.40 t (2CH_3), 4.25 q (2CH_2), 6.34 d (2H), 7.37 m (2H), 7.52 m (4H), 7.79 d (2H), 7.82 t (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 12.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.1 q,m.

Beispiel 27:

30



10 Analog zu Beispiel 15 werden 0.38 g (2.56 mmol) Triethylorthoformiat mit 3.03 g (5.11 mmol) 1,2-Dimethyl-benzoxazolium Tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat in Pyridin umgesetzt. Es wird 3-Methyl-2-[3-(3-methyl-3H-benzoxazol-2-yliden)-propenyl]-benzoxazolium Tris(pentafluor-

15 in einer Ausbeute von 31,3 % erhalten.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.55 d,m (PF), -79.67 m (CF_3), -81.37 m (2CF_3), -86.94 d,m (PF_2), -115.01 dm (CF_2) -115.65 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 888$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 904$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 84$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 97$ Hz.

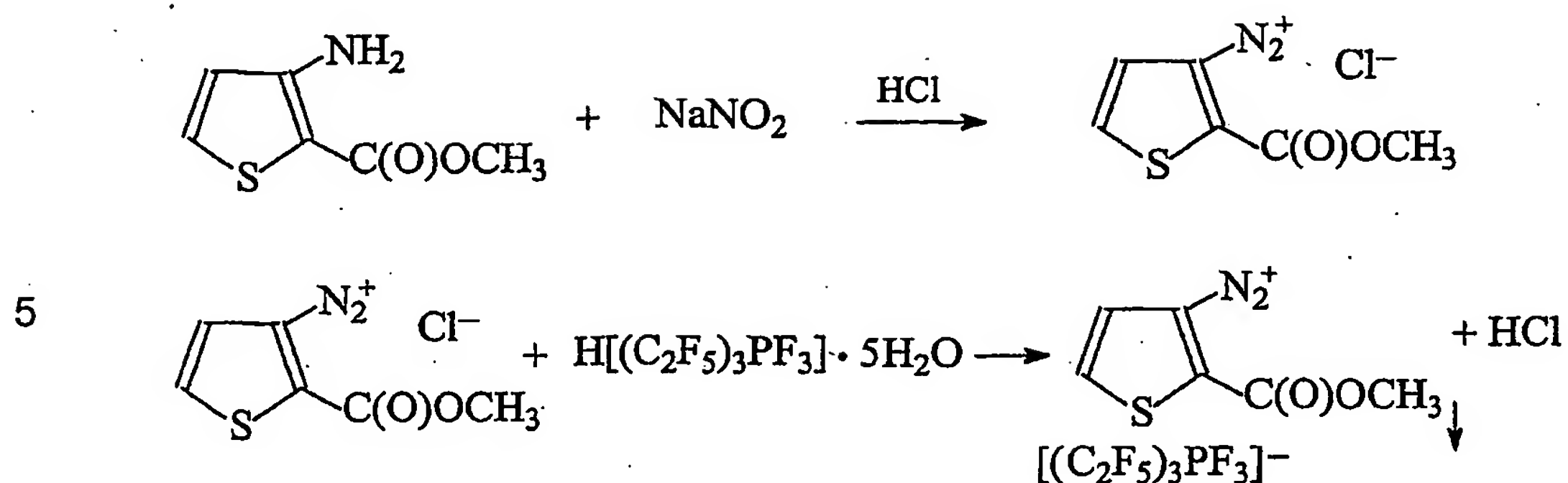
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 3.65 s (2CH_3), 5.84 d (2H), 7.36-7.52 m (6H), 7.59 d,d,d (2H), 8.44 t (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^5\text{J}_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz.

20

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.1 q,m.

Beispiel 28:

25 Herstellung von Methyl 3-diazothiophen-2-carboxylat
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



10 Zu 25 cm³ einer 6M Salzsäurelösung werden unter Rühren 10,3 g (65.52 mmol) Methyl-3-aminothiophen-2 carboxalat gegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -10° bis -15°C gekühlt. Eine Lösung von 4,52 g (65,51 mmol) Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser wird zugegeben und es bildet sich das Diazonium-Chlorid. Bei dieser Temperatur werden nun 35.12 g (65.55 mmol) H[(C₂H₅)₃PF₃] x 5 H₂O zugegeben. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit einer kalten Lösung von 10 cm³ H[(C₂H₅)₃PF₃] x 5 H₂O in 20 cm³ Wasser und zweimal mit 10 cm³ kaltem Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält 38,90 g Methyl-3-diazothiophen-2-carboxylat

20 Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat. Das entspricht einer Ausbeute von 96,7%.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN), ppm: 4.07 s (CH₃), 8.12 A,B (2H), ³J_{A,B} = 5.5 Hz.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.68 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -86.97 d,m (PF₂), -115.02 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 891 Hz, ¹J_{P,F} = 905 Hz, ²J_{P,F} = 84 Hz, ²J_{P,F} = 99 Hz.

25 ³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄; Solvent: CD₃CN), ppm: -148.8 d,t,m.

Beispiel 29:

30 Löslichkeitsuntersuchungen von Nilblau-FAP

Der in Beispiel 15 hergestellte Farbstoff (Nilblau-FAP) aus Nilblau, wobei FAP Tris(Pentafluorethyl)trifluorposphat bedeutet, wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 5: Löslichkeit von Nilblau mit HSO_4^- -Anion oder $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion

Lösungsmittel	Hydrogensulfatanion	$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$
Ethanol	+++	+++
Aceton	++	+++
Wasser	+++	-
Methylenchlorid	+	+++
Chloroform	+	++
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	++	+++
Acetonitril	++	+++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	+++

Erklärung: - unlöslich, + schwach löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 30:

Löslichkeitsuntersuchungen von Safranin-FAP

Der in Beispiel 12 hergestellte Farbstoff aus Safranin O wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt. Referenz ist Safranin O mit Chlorid als Anion.

5

Tabelle 6: Löslichkeit von Safranin O mit Cl^- -Anion oder $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion

10

15

20

Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$
Ethanol	+++	+++
Aceton	++	+++
Wasser	+++	-
Methylenchlorid	++	+++
Chloroform	++	+++
Methanol	+++	+++
Benzol	-	++
Hexan	-	-
Diethylether	-	+++
Acetonitril	++	+++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	+++

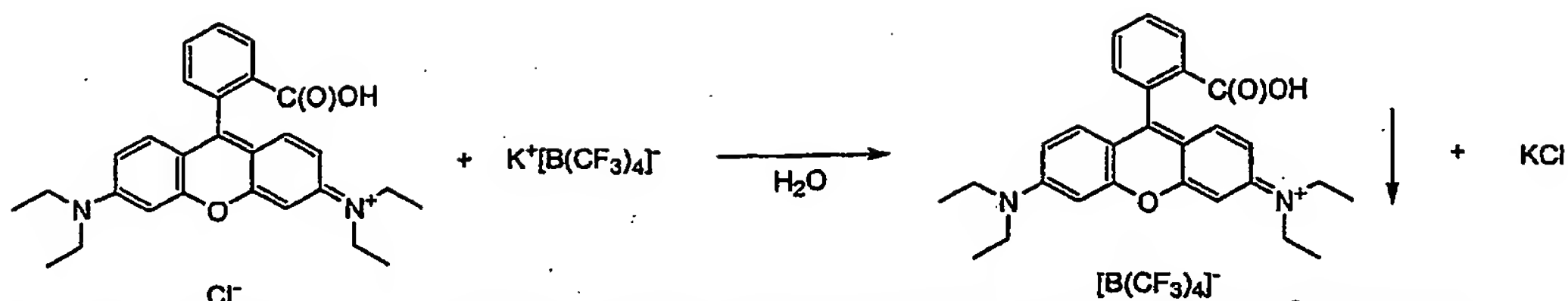
Erklärung: - unlöslich, + schwach löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

25

Beispiel 31:

Herstellung eines Xanthenfarbstoffes als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Rhodamin B

30



- 5 Zu einer Lösung von 0.312 g (0.65 mmol) Rhodamin B in 50 cm³ Wasser wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.233 g (0.72 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, K[B(CF₃)₄], in 5 cm³ Wasser langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag filtriert. Der
- 10 Filterkuchen wird mit 300 cm³ Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 86% (0.450 g; 0.62 mmol) an Rhodamin B als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

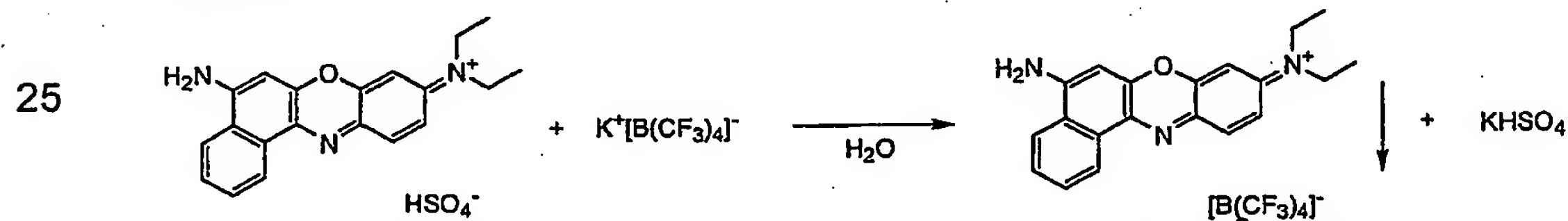
Elementaranalyse (%) ber. für C₃₂H₃₁BF₁₂N₂O₃: C 52.6 H 4.3 N 3.8; gef.: C 54.4 H 4.8 N 4.1.

- 15 ¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): δ 8.3 - 8.2 ppm (m, 1H), 7.9 - 7.7 ppm (m, 2H), 7.4 - 7.3 ppm (m, 1H), 7.0 - 6.8 ppm (m, 6H), 3.59 ppm (q, 8H), 1.24 ppm (t, 12H).
- ¹¹B-NMR (96.92 MHz, CD₃CN, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern): δ -18.9 ppm.
- ¹⁹F-NMR (282.41 MHz, CD₃CN, 25 °C, CFCI₃) δ -61.6 ppm,

20

Beispiel 32:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Nilblau:



- Zu einer Lösung von 0.444 g (1.07 mmol) Nilblau in 50 cm³ Wasser wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.383 g (1.18 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, K[B(CF₃)₄], in 5 cm³ Wasser langsam
- 30 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag filtriert. Der

Filterkuchen wird mit 300 cm³ Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 84% (0.543 g; 0.90 mmol) an Nilblau als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₄H₂₄BF₁₂N₃O: C 47.3 H 4.0 N 6.9; gef.: C 50.7 H 3.6 N 7.4.

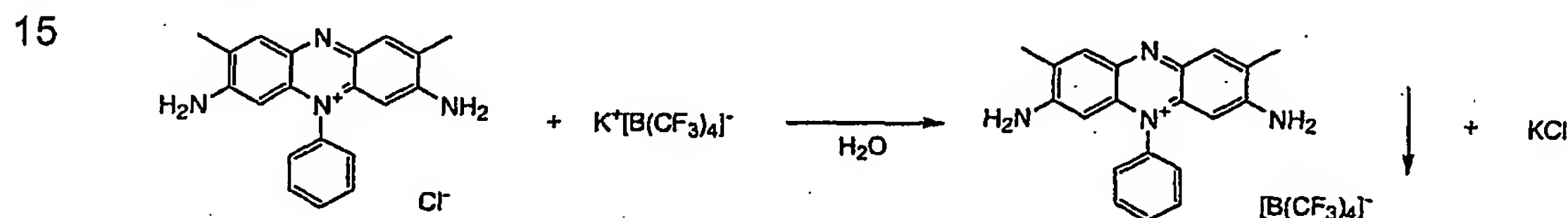
¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): δ 8.8 - 8.7 ppm (m, 1H), 8.1 - 7.6 ppm (m, 4H), 7.64 ppm (s, 2H), 7.2 - 7.1 ppm (m, 1H), 6.7 - 6.8 ppm (m, 2H), 3.65 ppm (q, 4H), 1.30 ppm (t, 6H).

¹¹B-NMR (96.92 MHz, CD₃CN, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern): δ -18.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282.41 MHz, CD₃CN, 25 °C, CFCI₃): δ -61.6 ppm.

Beispiel 33:

Herstellung eines Azinfarbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Safranin O



Analog zu Beispiel 32 wird eine Lösung aus 0.412 g (1.17 mmol) Safranin O in 50 cm³ mit einer Lösung aus 0.421 g (1.29 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, K[B(CF₃)₄], umgesetzt. Ausbeute: 68 % (0.479 g; 0.80 mmol) an Safranin O als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₄H₁₉BF₁₂N₄: C 47.9 H 3.2 N 9.3; gef.: C 49.0 H 3.0 N 9.4.

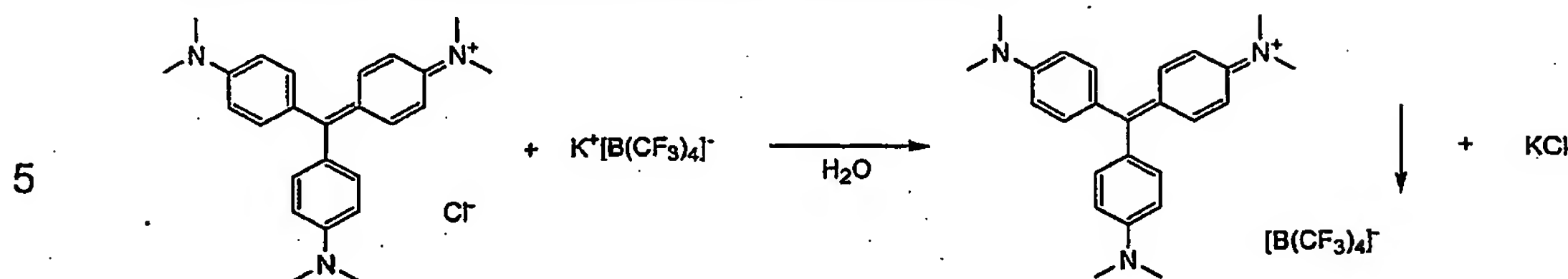
¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): δ 8.0 - 7.0 ppm (m, 9H), 6.0 ppm (s, 4H), 2.4 - 2.3 ppm (m, 6H).

¹¹B-NMR (96.92 MHz, CD₃CN, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern): δ -18.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282.41 MHz, CD₃CN, 25 °C, CFCI₃) δ -61.6 ppm.

Beispiel 34:

Herstellung eines Triphenylmethan-Farbstoffs als
Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Kristallviolett



Analog zu Beispiel 32 wird eine Lösung von 0.204 g (0.50 mmol) Kristallviolett in 50 cm³ Wasser mit einer Lösung von 0.179 g (0.55 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, in 5 cm³ Wasser umgesetzt. Ausbeute: 85% (0.281 g; 0.43 mmol) an Kristallviolett als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{BF}_{12}\text{N}_3$: C 52.8 H 4.6 N 6.4; gef.: C 53.0 H 4.6 N 6.4.

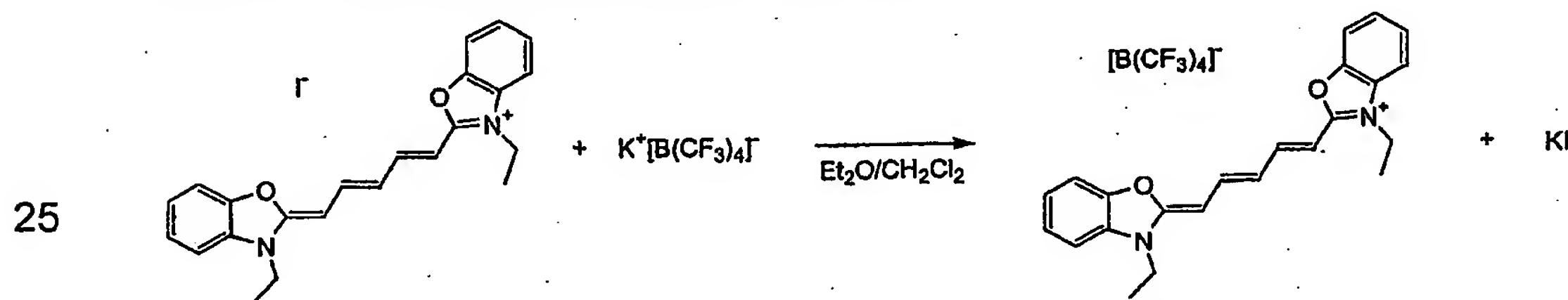
¹H-NMR (300.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS): δ 7.4 - 7.3 ppm (m, 6H), 7.0 - 6.8 ppm (m, 6H), 3.2 ppm (s, 18H).

¹¹B-NMR (96.92 MHz, CD_3CN , 25 °C, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ extern): δ -18.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282.41 MHz, CD_3CN , 25 °C, CFCl_3): δ -61.6 ppm.

Beispiel 35:

Herstellung eines Carbocyaninfarbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus 3,3'-Diethyloxadicarbocyanin Iodide (DODCI)



Zu einer Lösung von 0.034 g (0.07 mmol) DODCI in 5 cm³ Ethanol wird eine Lösung von 0.051 g (0.16 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, in 5 cm³ Ethanol langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 cm³ Dichlormethan extrahiert, getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im

Vakuum entfernt. Ausbeute: 91% (0.041 g; 0.06 mmol) an 3,3'-Diethyloxadicarbocyanin Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{23}BF_{12}N_2O_2$: C 50.2 H 3.6 N 4.3; gef.: C 46.5 H 3.4 N 3.7.

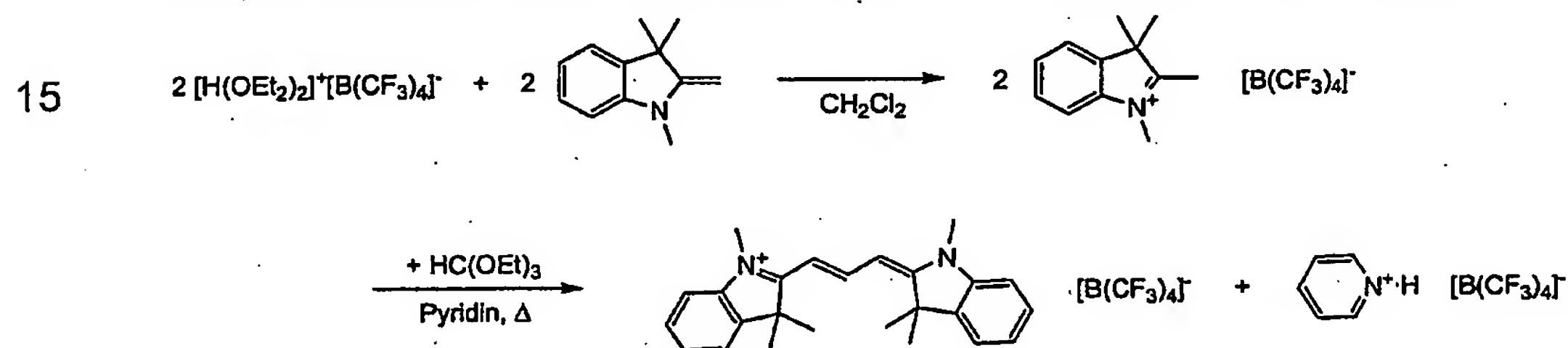
1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS): δ 7.8 ppm (t, 2H), 7.6 - 7.5 ppm (m, 2H), 7.4 - 7.3 ppm (m, 6H), 6.3 ppm (t, 1H), 5.8 ppm (d, 2H), 4.1 ppm (q, 4H), 1.4 ppm (t, 6H).

^{11}B -NMR (96.92 MHz, CD_3CN , 25 °C, $BF_3 \cdot OEt_2$ extern): δ -18.9 ppm.

^{19}F -NMR (282.41 MHz, CD_3CN , 25 °C, $CFCI_3$): δ -61.6 ppm.

Beispiel 36:

Herstellung von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Tetrakis(trifluormethyl)borat



0.436 g (0.55 mmol) $[H(OEt_2)_2][B(CF_3)_4]$ und 0.091 g (0.53 mmol) 2-Methylen-1,3,3-methyl-indolin werden unter einer Argon-Atmosphäre jeweils in 4 cm³ Dichlormethan gelöst und bei 0 °C unter Rühren langsam zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. In einer Argon-Atmosphäre wird das entstehende 1,2,3,3-Tetramethylindolium Tetrakis(trifluormethyl)borat in 5 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst und 0.043 g (0.29 mmol) Triethylorthoformiat werden zugegeben. Das Gemisch wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Feststoff wird in 100 cm³ Dichlormethan gelöst. 0.25 g (4.5 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 cm³ destilliertem Wasser gelöst und zu der Dichlormethanolösung unter Rühren gegeben. Nach 2 h unter Rühren wird

die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösemittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan gereinigt. Ausbeute: 75% (0.117 g; 0.20 mmol) von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Tetrakis(trifluormethyl)borat (bezogen auf 2-Methylen-1,3,3-methyl-indolin).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25 °C, TMS): δ : 8.46 ppm (t, 1H), 7.56 - 7.49 ppm (m, 2H), 7.48 - 7.40 ppm (m, 2H), 7.35 - 7.25 ppm (m, 4H), 6.28 ppm (d, 2H), 3.57 ppm (s, 6H), 1.72 ppm (s, 12H).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN , 25 °C, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ extern): δ : -18.9 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 25 °C, CFCl_3): δ : -61.6 ppm.

Beispiel 37:

Tabelle 7: Löslichkeitsuntersuchungen der Farbstoffe, hergestellt nach den Beispielen 31 bis 34

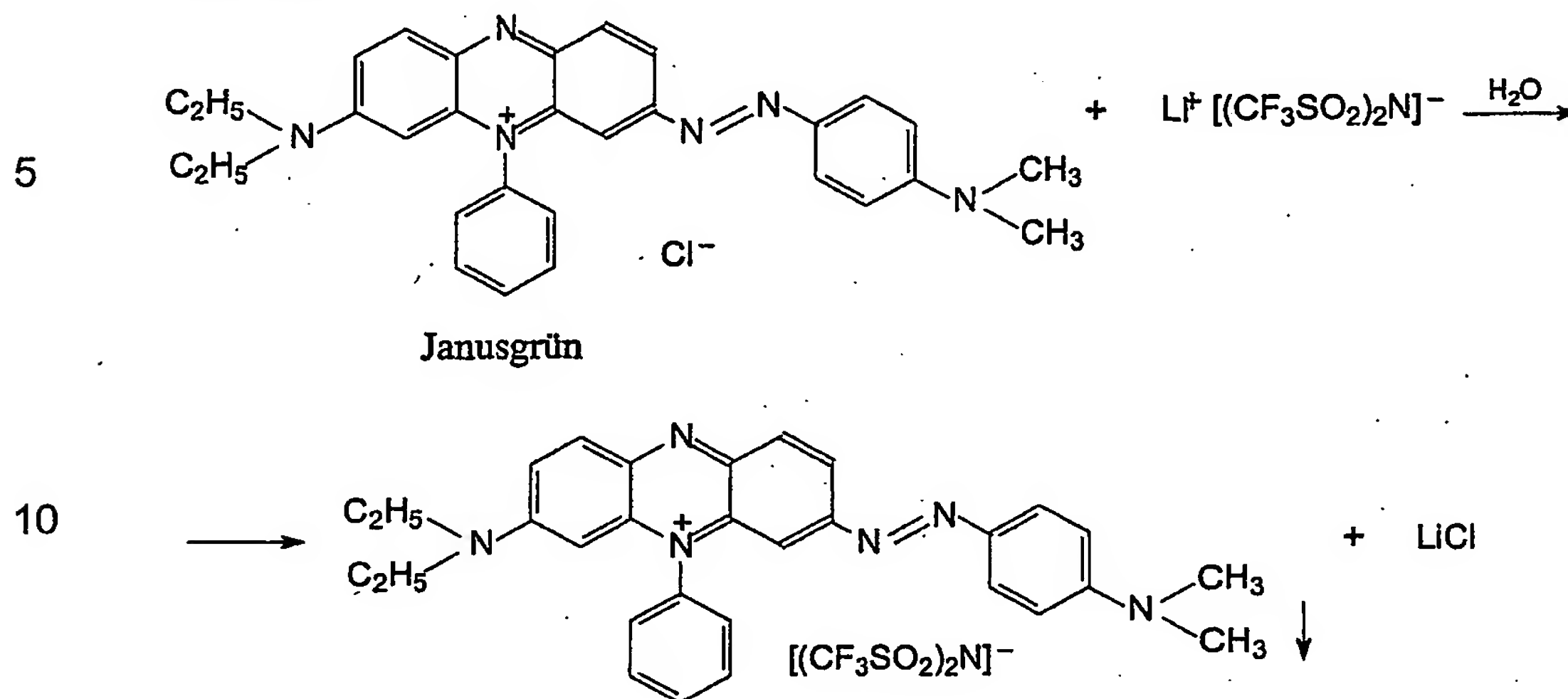
Farbstoff ^[a]	H ₂ O	CH ₃ CN	Ethanol	CH ₂ Cl ₂	Pentan
Rhodamin	< 0.01	> 1	> 2	> 3	unlöslich
Nilblau	< 0.01	> 2	> 3	> 5	unlöslich
Safranin O	< 0.01	> 2	> 5	> 5	unlöslich
Kristallviolett	unlöslich	> 5	> 10	> 10	unlöslich

[a] Anion: $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$

Die Löslichkeiten sind in g/cm³ angegeben.

Beispiel 38:

Herstellung eines Azofarbstoffes als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Janusgrün



15 0,43 g (0,841 mmol) des Farbstoffes Janusgrün werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,25 g (0,871 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, Li[(CF₃SO₂)₂N], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

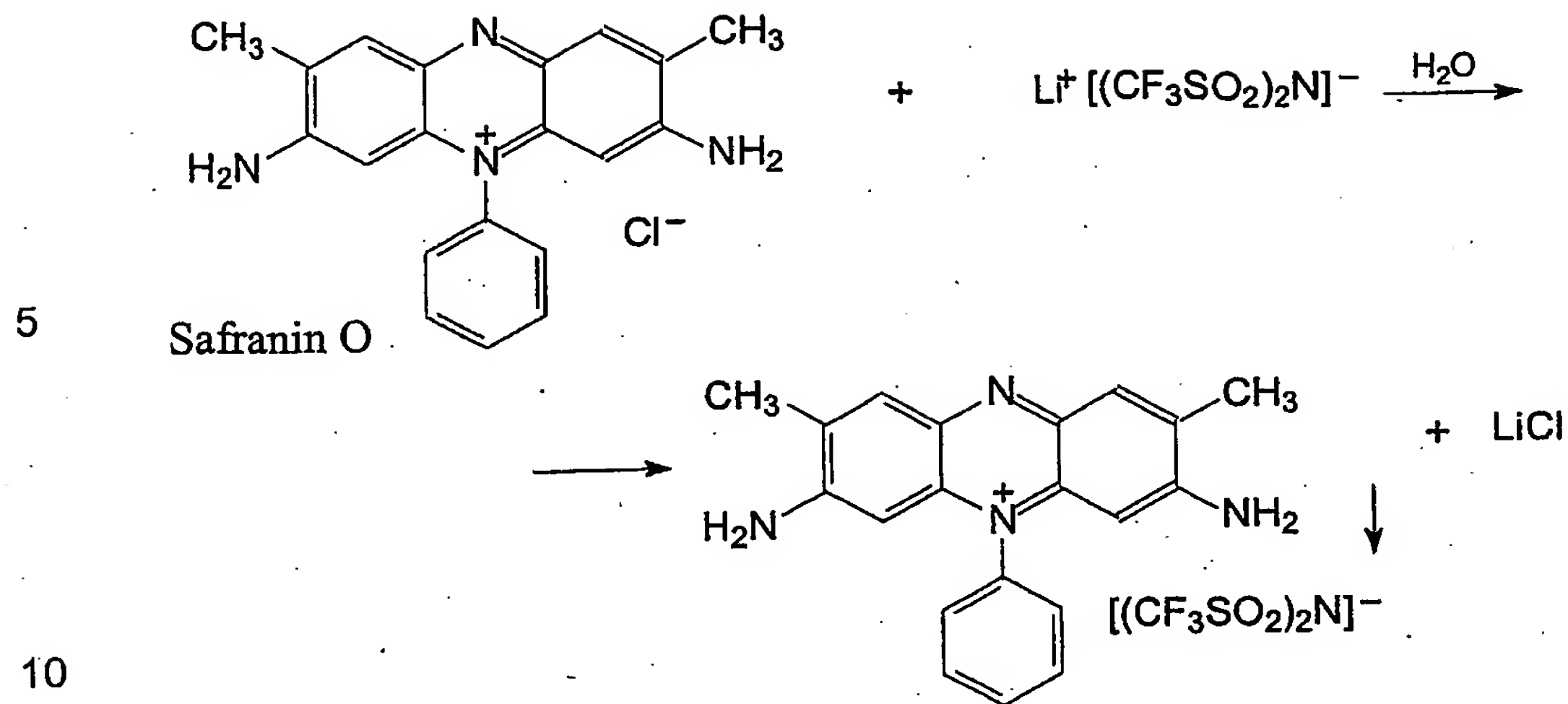
20 Man erhält 0,44 g Janusgrün als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 69,3 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.92 s (2CF₃).

25 ¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 0.99 m (CH₃), 1.25 m (CH₃), 3.04 m (2CH₃), 3.29 m (CH₂), 3.65 m (CH₂), 5.64 d (1H), 6.58 s (1H), 6.60 s (1H), 7.03 d (1H), 7.47-7.53 m (4H), 7.57-7.62 m (1H), 7.83-7.93 m (5H), 8.10 d (1H) ; J_{H,H} = 2.4 Hz ; J_{H,H} = 1.5 Hz ; J_{H,H} = 8.9 Hz.

Beispiel 39:

30 Herstellung eines Azinfarbstoffs als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Safranin O



0,64 g (1,82 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,60 g (2,09 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, Li[(CF₃SO₂)₂N], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

Man erhält 0,99 g Safranin O als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 91,3 %.

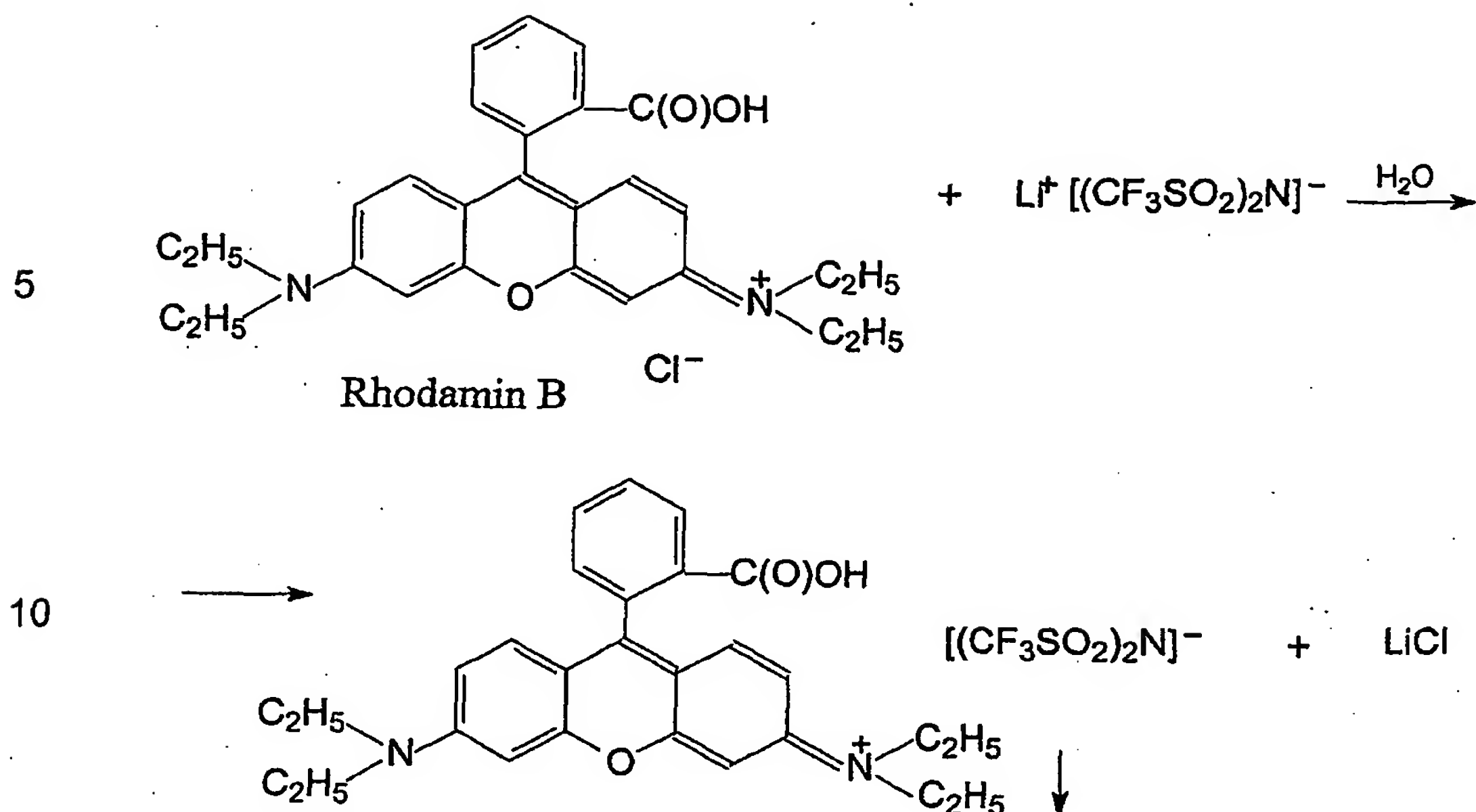
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.93 s (2CF₃).

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.30 br.s (2CH₃), 5.90-6.10 br.s (2NH₂), 7.44-7.50 m (2H), 7.72-7.88 m (7H).

Beispiel 40:

Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Rhodamin B

- 102 -



0,61 g (1,27 mmol) des Farbstoffes Rhodamin B werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,38 g (1,32 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, Li[(CF₃SO₂)₂N], in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C getrocknet.

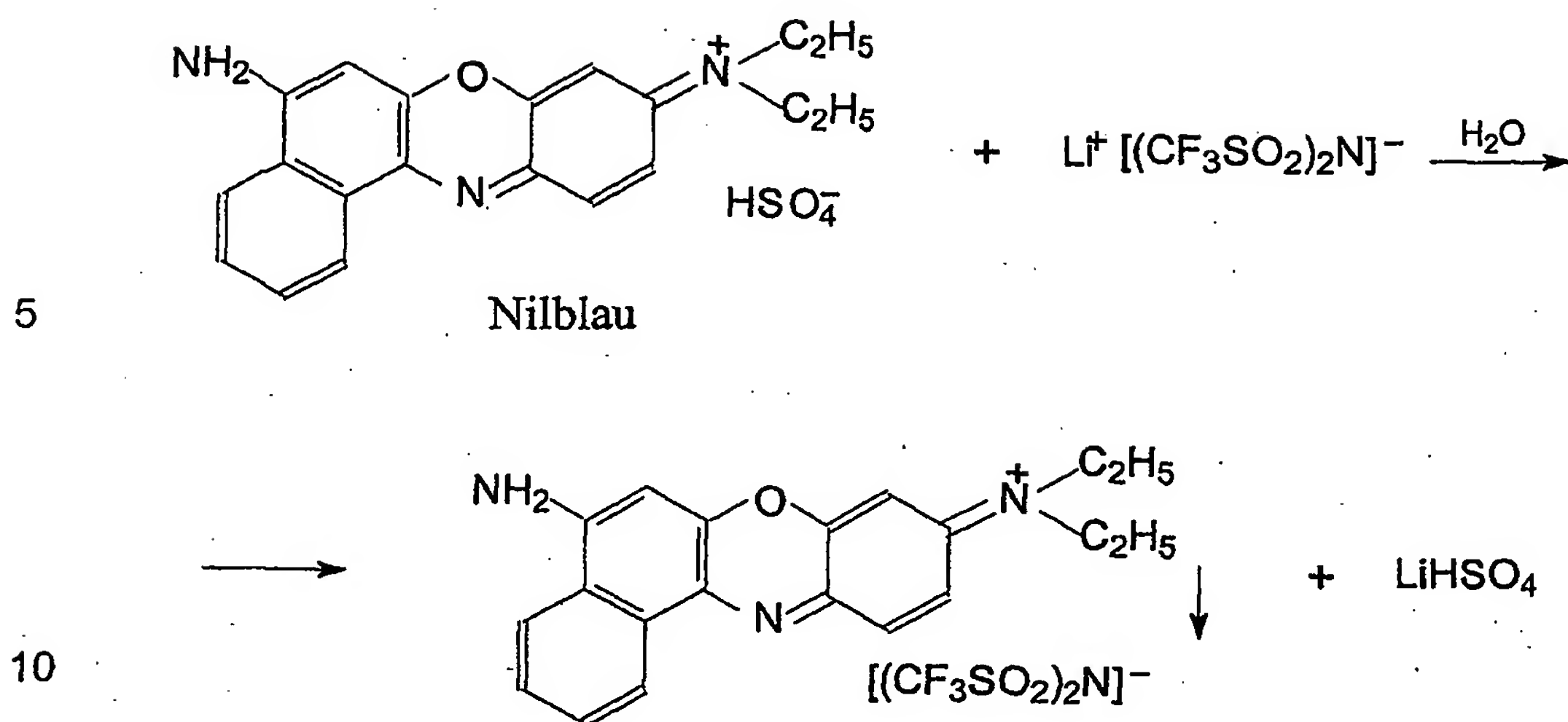
Man erhält 0,85 g Rhodamin B als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 92,5 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.94 s (2CF₃).

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.23 t (4CH₃), 3.58 q (4CH₂), 6.79 s (2H), 6.87 d, 6.89 d (2H; A,B), 7.02 s, 7.04 s (2H; A,B), 7.32 d (1H), 7.70-7.83 m (2H), 8.23 d (1H); ³J_{H,H} = 7.1 Hz, J_{A,B} = 9.2 Hz, J_{H,H} = 2.0 Hz, J_{H,H} = 7.5 Hz, J_{H,H} = 7.7 Hz.

Beispiel 41:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Bis(trifluormethansulfonyl)imid aus Nilblau.



0,63 g (1,52 mmol) des Farbstoffes Nilblau Hydrogensulfat werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 0,45 g (1,57 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, Li[(CF₃SO₂)₂N], in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Man erhält 0,83 g Nilblau als Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 87,8 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.91 s (2CF₃).

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.29 t (2CH₃), 3.63 q (2CH₂), 6.68 s (1H), 6.73 d (1H), 7.18 d,d (1H), 7.60 br.s (NH₂), 7.70 d (1H), 7.74-8.05 m (3H), 8.73 d (1H); ³J_{H,H} = 7.1 Hz, J_{H,H} = 2.6 Hz, J_{H,H} = 2.7 Hz, J_{H,H} = 9.4 Hz, J_{H,H} = 8.2 Hz.

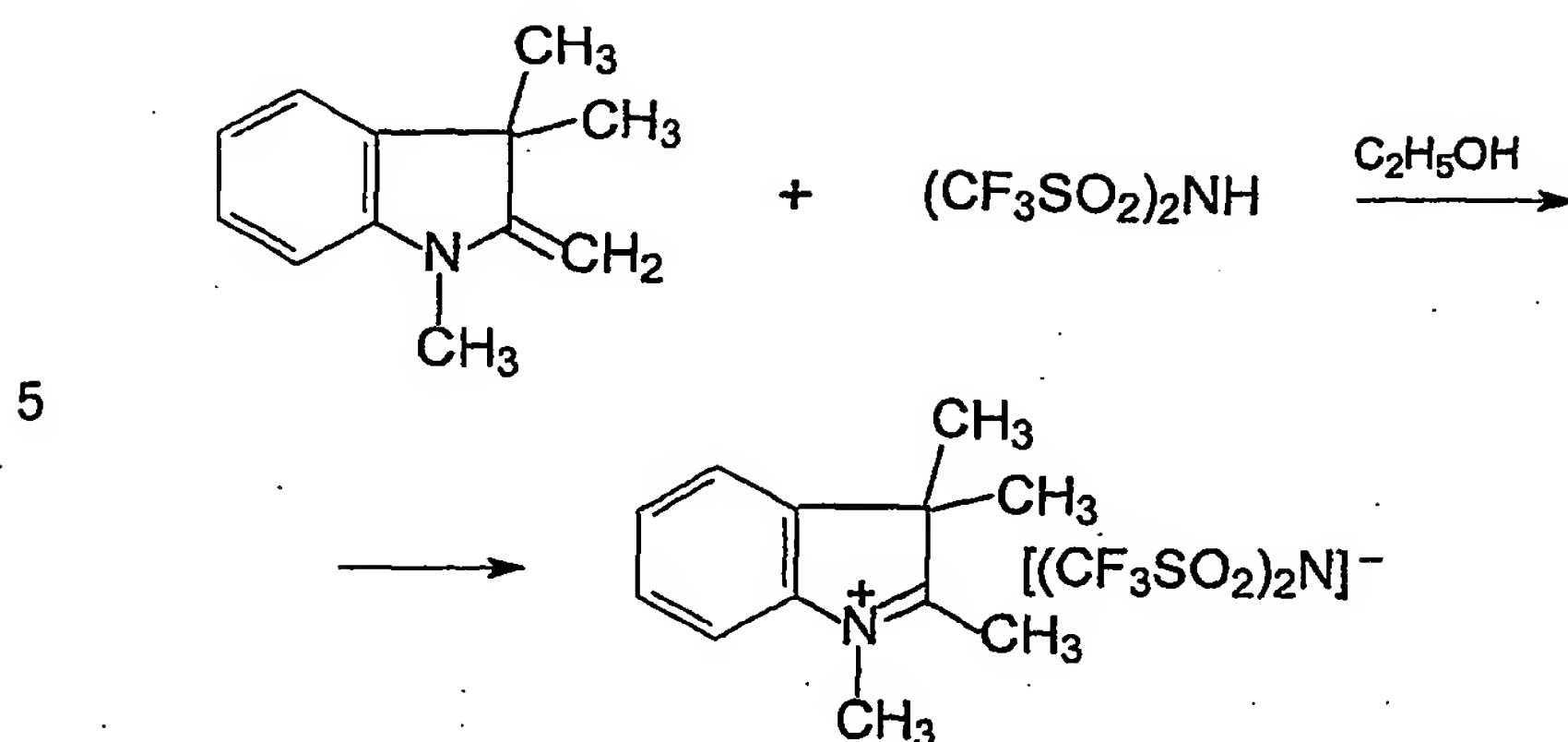
25

Beispiel 42:

Herstellung von 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium

Bis(trifluormethansulfonyl)imid

30



Zu einer Lösung von 3,054 g (10,86 mmol) Bis(trifluormethansulfonyl)imid, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$, in 15 ml trockenem Ethanol werden innerhalb von wenigen Minuten unter Rühren 1,88 g (10,85 mmol) 2-Methylen-1,3,3-methyl-indolin (Fischer Base) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet.

Man erhält 4,86 g 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium

Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,6%.

Schmelzpunkt (Smp.): 86-87°C.

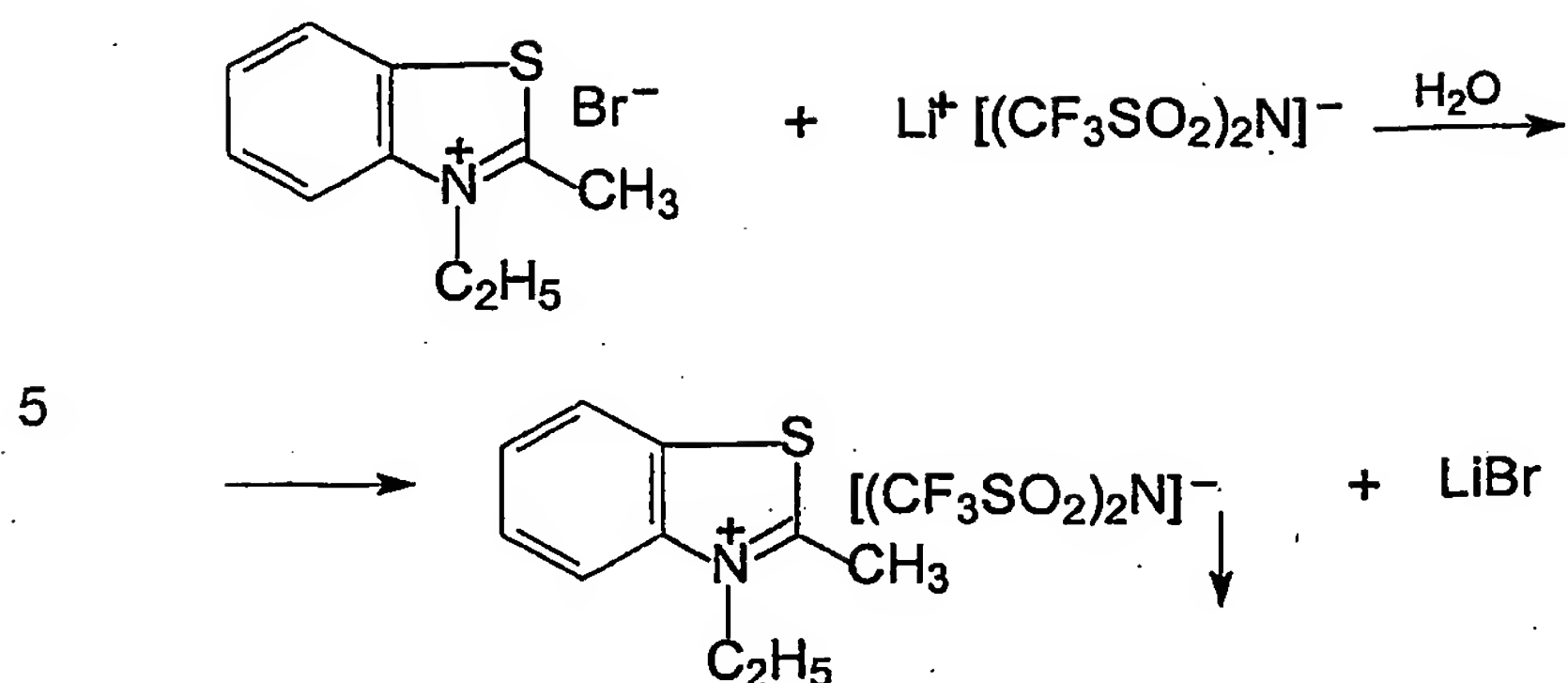
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN): -78.88 s (2CF_3).

^1H NMR (Referenz: TMS; CD_3CN): 1.55 s (2CH_3), 2.69 q (CH_3), 3.92 q (CH_3), 7.60-7.77 m (4H), $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz.

Beispiel 43:

Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium

25 Bis(trifluormethansulfonyl)imid



10 Zu einer Lösung von 2,00 g (7,75 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazoliumbromid in 50 ml Wasser werden 2,22 g (7,73 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, in 5 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Die untere flüssige Phase wird mehrmals mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Mg_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 1,3 Pa bei 60°C getrocknet.

15 Man erhält 3,14 g 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 88,7 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN): -78.89 s (2CF_3).

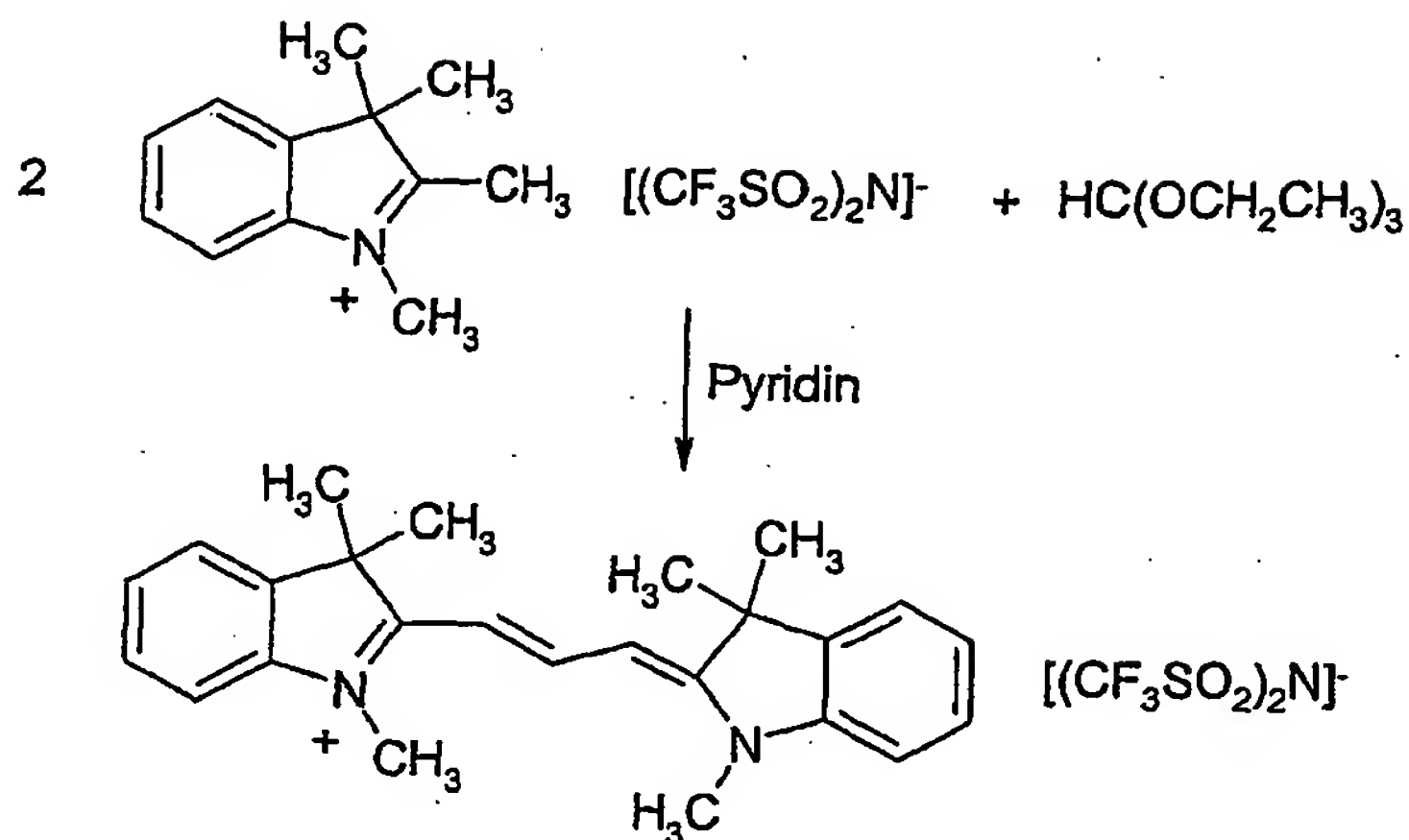
^1H NMR (Referenz: TMS; CD_3CN): 1.53 t (CH_3), 3.10 s (CH_3), 4.67 q (CH_2), 7.78 t (1H), 7.88 t (1H), 8.10 d (1H), 8.22 d (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz.

20

Beispiel 44:

Herstellung von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid

25



Zu einer Lösung von 0,783 g (5,28 mmol) Triethylorthoformiat in 15 ml trockenem Pyridin werden 4,751 g (10,46 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Stunden bei einer Ölbad-Temperatur von 120-125°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C wird der Feststoff mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet.

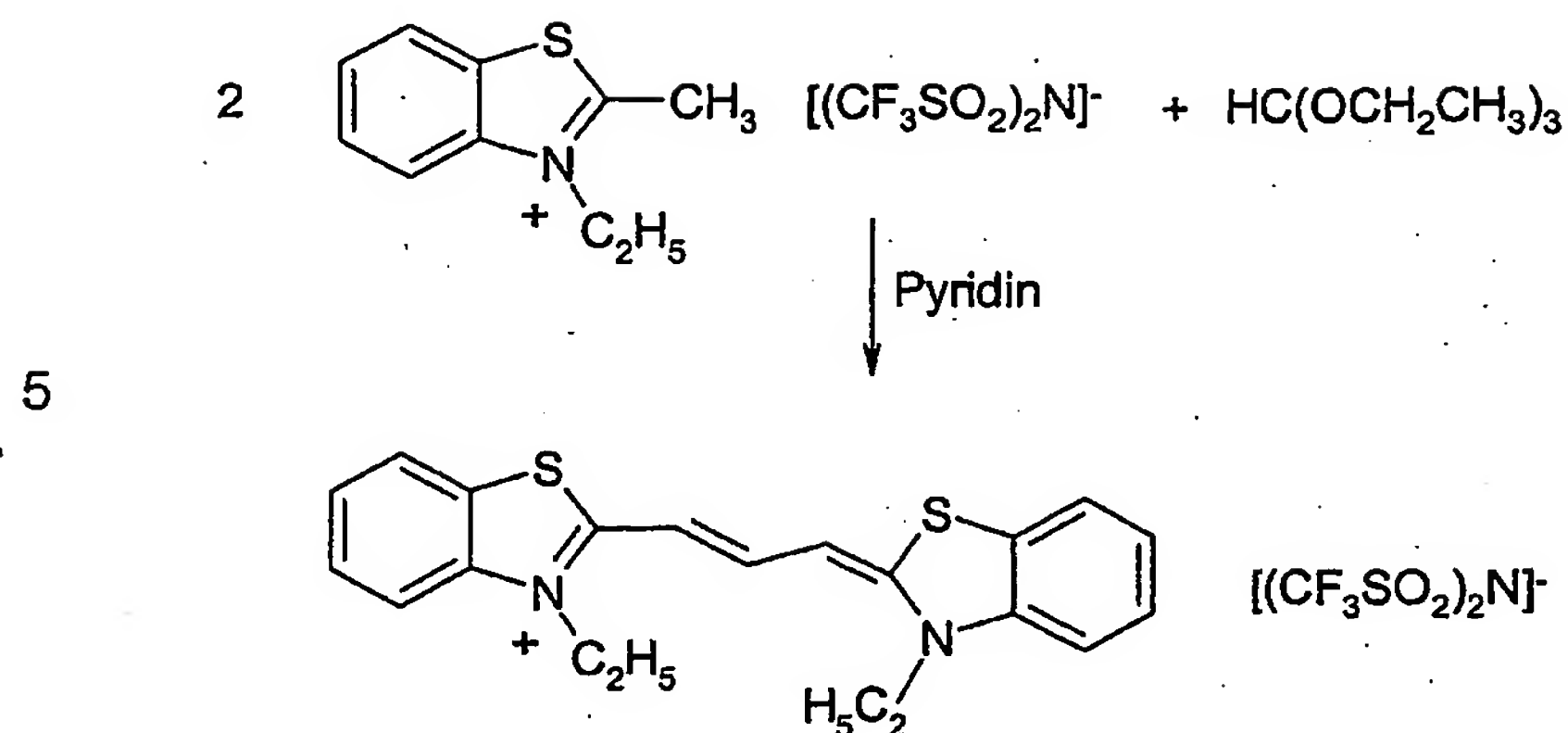
Man erhält 2,90 g 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 87%.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN): -78.93 s (2CF_3).

^1H NMR (Referenz: TMS; CD_3CN): 1.71 s (4CH_3), 3.57 s (2CH_3), 6.27 d (2H), 7.27 d (2H), 7.30 d (2H), 7.43 t,d (2H), 7.50 d (2H), 8.45 t (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz.

Beispiel 45:

Herstellung von 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid



10 Zu einer Lösung von 0,489 g (3,30 mmol) Triethylorthoformiat in 15 ml trockenem Pyridin werden 3,03 g (6,61 mmol) 3-Ethyl-2-methylbenzthiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei einer Ölbad-Temperatur von 110-115°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 1,3 Pa und 80°C wird der Feststoff mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet.

15 Man erhält 1,83 g 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 85,9 %.

20 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.94 s (2CF_3).

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.40 t (2CH_3), 4.25 q (2CH_2), 6.35 d (2H), 7.37 m (2H), 7.52 m (4H), 7.79 d (2H), 7.82 t (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 12.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $\text{J}_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz.

Beispiel 46:

Löslichkeitsuntersuchungen von Nilblau als Bis(trifluormethansulfonyl)imid
Der in Beispiel 41 hergestellte Farbstoff aus Nilblau wird verschiedenen
Lösungsmitteln ausgesetzt.

5 Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Nilblau mit Hydrogensulfat
als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 8: Löslichkeit von Nilblau mit HSO_4^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Lösungsmittel	Hydrogensulfatanion	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
10 Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
15 Diethylether	++	++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

20

25

30

Beispiel 47:

Löslichkeitsuntersuchungen von Rhodamin B als
Bis(trifluormethansulfonyl)imid

Der in Beispiel 40 hergestellte Farbstoff aus Rhodamin B wird
5 verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Rhodamin B mit Chlorid als
Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 9: Löslichkeit von Rhodamin B mit Cl^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

10	Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
	Wasser	+++	-
	Methanol	+++	+++
	Benzol	-+	++
15	Hexan	-	-
	Diethylether	-+	++
	Tetrahydrofuran	++	+++
20	Dimethylcarbonat	++	+++
	Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

25

30

Beispiel 48:

Löslichkeitsuntersuchungen von Safranin O als
Bis(trifluormethansulfonyl)imid

Der in Beispiel 39 hergestellte Farbstoff aus Safranin O wird verschiedenen
5 Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Safranin O mit Chlorid als
Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

10

Tabelle 10: Löslichkeit von Safranin O mit Cl^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

15

20

Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	-	++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-+	++
Ethylacetat	-	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

25

30

Beispiel 49:

Löslichkeitsuntersuchungen von Janusgrün als
Bis(trifluormethansulfonyl)imid

Der in Beispiel 38 hergestellte Farbstoff aus Janusgrün wird verschiedenen
Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Janusgrün mit Chlorid als
Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 11: Löslichkeit von Janusgrün mit Cl^- oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Lösungsmittel	Cl^-	$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
Wasser	+++	-
Methanol	+++	+++
Benzol	-	++
Hexan	-	-
Diethylether	-	+
Tetrahydrofuran	++	+++
Dimethylcarbonat	+-	++
Ethylacetat	+	+++

Erklärung: - unlöslich, + löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

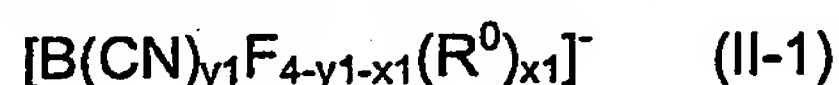
Patentansprüche

1. Kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel I



5 wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB^- , FAP^- , FAB^- oder Im^- ,

wobei CAB^- der allgemeinen Formel (II-1)



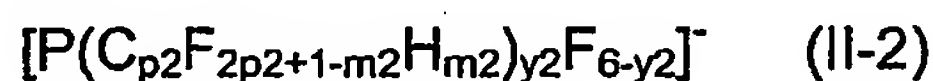
entspricht und

10 $y1$ 1, 2, 3 oder 4,

$x1$ 0, 1, 2 oder 3 und

R^0 Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R^0 Wasserstoff sein kann, wenn $y1 > 2$ ist,

15 wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II-2)



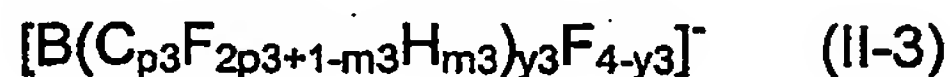
entspricht, mit

20 $p2$: 1 bis 20,

$m2$: 0, 1, 2 oder 3 und

$y2$: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

25 $p3$ 1 bis 20,

$m3$ 0, 1, 2 oder 3 und

$y3$ 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II-4)



30 entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p_4 0 bis 20 und $0 \leq m_4 \leq 2p_4+1$;

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y_4 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m_4 = 0$ ist, wenn $p_4 = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

5

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y_4 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y_4 1 und

p_4 oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch

Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

10

entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F

substituiert sein kann,

und

CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-,

15

Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-,

Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-,

Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quarternierten

Azafluorenon-Farbstoffe,

wobei 3,3'-Diethoxyethyl-2,2'-thiadicarbonin Trifluormethyltrifluorborat

20

ausgeschlossen wird.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

25

3. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

4. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

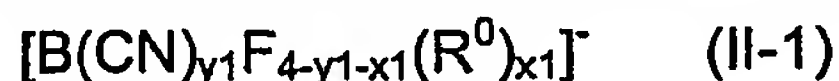
30

5. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.
- 5 6. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azofarbstoffs ist.
7. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.
- 10 8. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.
9. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzopyryliumfarbstoffs ist.
- 15 10. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.
11. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzothiopyryliumfarbstoffs ist.
- 20 12. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.
13. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.
- 25 14. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.
- 30 15. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.

16. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.
- 5 17. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.
18. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.
- 10 19. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines quarternären Azafluorenfarbstoffs ist.
20. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Cyaninfarbstoffs ist.
- 15 21. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Carbocyaninfarbstoffs ist.
- 20 22. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Azacarbocyaninfarbstoffs ist.
23. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Diazacarbocyaninfarbstoffs ist.
- 25 24. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Triazacarbocyaninfarbstoffs ist.
- 30 25. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Hemicyaninfarbstoffs ist.

26. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diazahemicyaninfarbstoffs ist.

27. Farbstoffe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26,
5 dadurch gekennzeichnet, dass Y^- ein Cyanoborat der Formel II-1,



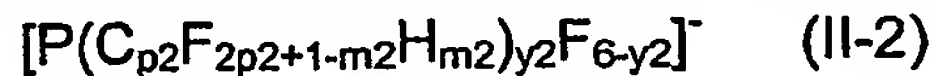
ist und

$y1$ 1, 2, 3 oder 4,

$x1$ 0, 1, 2 oder 3 und

10 R^0 Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R^0 Wasserstoff sein kann, wenn $y1 > 2$ ist.

28. Farbstoffe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26,
15 dadurch gekennzeichnet, dass Y^- ein Fluoralkylphosphat der Formel II-2



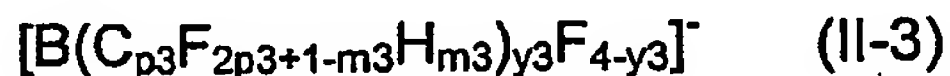
ist, mit

$p2$: 1 bis 20,

$m2$: 0, 1, 2 oder 3 und

20 $y2$: 1, 2, 3 oder 4.

29. Farbstoffe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, dass Y^- ein Fluoralkylborat der Formel II-3



25 ist, mit

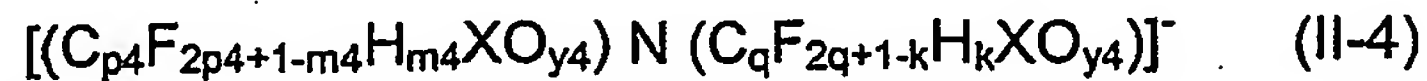
$p3$ 1 bis 20,

$m3$ 0, 1, 2 oder 3 und

$y3$ 1, 2, 3 oder 4,

30 wobei 3,3'-Diethoxyethyl-2,2'-thiadibocyanin Trifluormethyltrifluorborat ausgeschlossen wird.

30. Farbstoffe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass Y⁻ ein Imid der Formel II-4,



ist und die Variablen

5

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p₄ 0 bis 20 und $0 \leq m_4 \leq 2p_4 + 1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q + 1$,

y₄ 1 oder 2 bedeuten,

wobei m₄ = 0 ist, wenn p₄ = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

10

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y₄ 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y₄ 1 und

p₄ oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch

Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

15

entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

31. Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass

20

eine Verbindung der allgemeinen Formel XXI



wobei CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-,

Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-,

25

Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-,

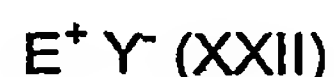
Triarylmethan-, Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder

quarternierten Azafluorenon-Farbstoffe

und A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

30

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXII



umgesetzt wird,

wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB^- , FAP^- , FAB^- oder Im^- ,

wobei CAB^- der allgemeinen Formel (II-1)



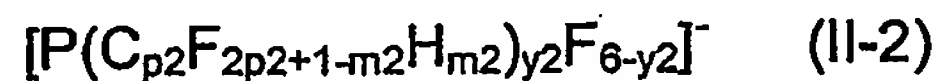
entspricht und

$y1$ 1, 2, 3 oder 4,

$x1$ 0, 1, 2 oder 3 und

10 R^0 Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R^0 Wasserstoff sein kann, wenn $y1 > 2$ ist,

wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II-2)



15 entspricht, mit

$p2$: 1 bis 20,

$m2$: 0, 1, 2 oder 3 und

$y2$: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II-3)



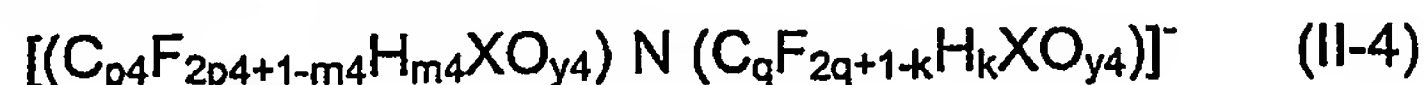
entspricht, mit

$p3$ 1 bis 20,

$m3$ 0, 1, 2 oder 3 und

$y3$ 1, 2, 3 oder 4,

25 wobei Im^- der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

$p4$ 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

30 q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

$y4$ 1 oder 2 bedeuten,

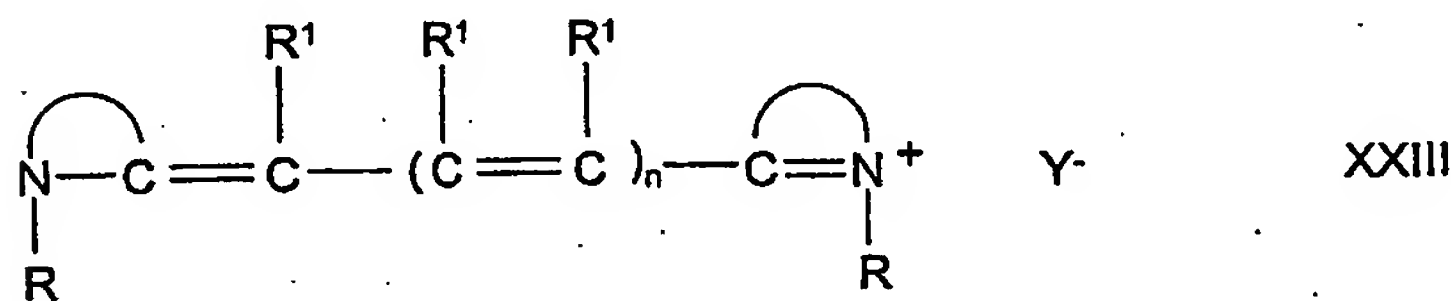
wobei $m_4 = 0$ ist, wenn $p_4 = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, $y_4 = 2$ bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, $y_4 = 1$ und p_4 oder $q \geq 1$ bedeutet,

- 5 und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylenkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann, und
- E^+ ein Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C_1 - C_4 -Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Guanidinium ist.

32. Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen gemäß Anspruch 21, wobei der Carbocyaninfarbstoff der Formel XXIII entspricht,



20 worin

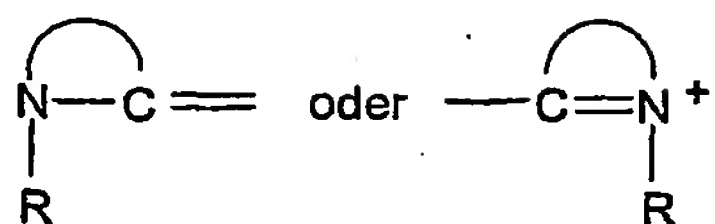
$n = 0, 1, 2, 3, 4$ oder 5 ,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

- 25 R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl bedeutet und

das Ringsystem, dargestellt durch

30



5 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

10 Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAAlkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet

und

wobei Y⁻ ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB⁻, FAP⁻, FAB⁻ oder Im⁻,

15 wobei CAB⁻ der allgemeinen Formel (II-1)



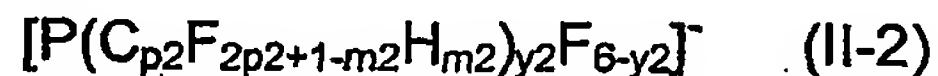
entspricht und

y1 1, 2, 3 oder 4,

x1 0, 1, 2 oder 3 und

20 R⁰ Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R⁰ Wasserstoff sein kann, wenn y1 > 2 ist,

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II-2)



25

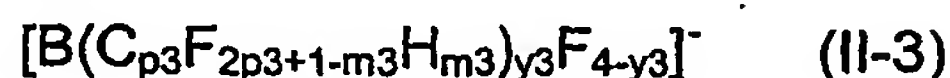
entspricht, mit

p2: 1 bis 20,

m2: 0, 1, 2 oder 3 und

y2: 1, 2, 3 oder 4,

30 wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

p3 1 bis 20,
 m3 0, 1, 2 oder 3 und
 y3 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p4 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

10 y4 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m4 = 0$ ist, wenn $p4 = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y4 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y4 1 und

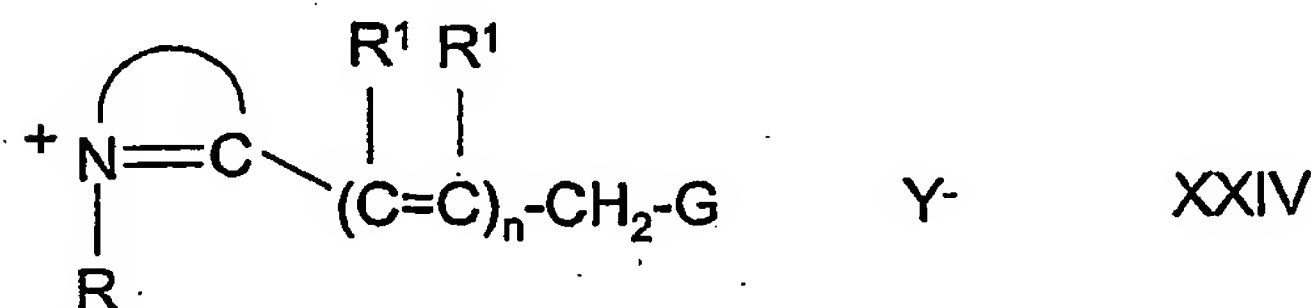
p4 oder $q \geq 1$ bedeutet,

15

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch
 Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die
 entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F
 substituiert sein kann,

20

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIV



25

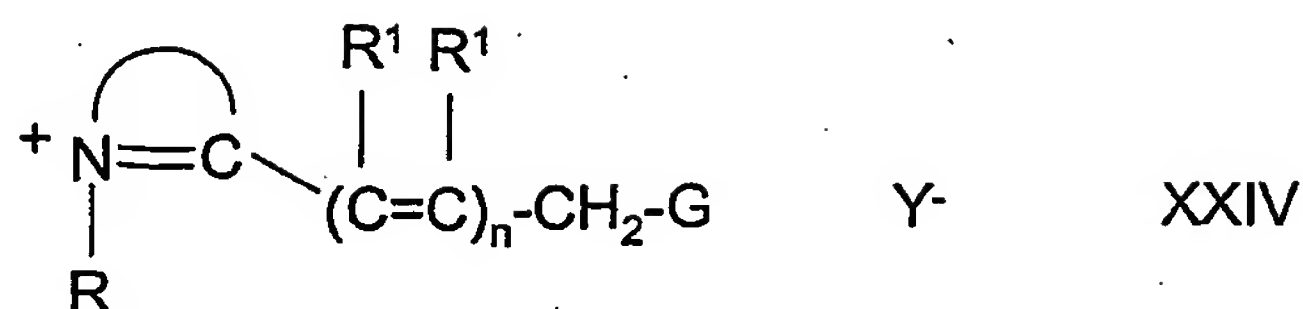
verwendet wird, wobei das Ringsystem, R, R^1 und Y^- eine der bei Formel
 XXIII angegebenen Bedeutungen haben und

n 0, 1, 2, 3 oder 4 und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONH\text{Aryl}$,
 $C(O)\text{Aryl}$ oder $CONH\text{Alkyl}$ bedeutet.

30

33. Verbindungen der Formel XXIV



5 wobei

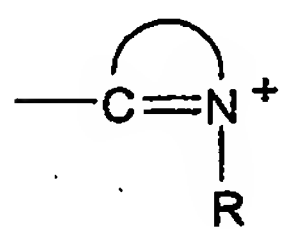
n 0, 1, 2, 3 oder 4,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl,

10 R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl bedeutet und

15 das Ringsystem, , dargestellt durch



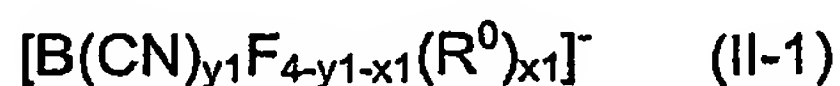
20 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

25 Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet

und

wobei Y⁻ ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB⁻, FAP⁻, FAB⁻ oder Im⁻,

30 wobei CAB⁻ der allgemeinen Formel (II-1)



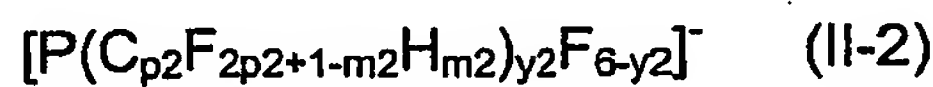
entspricht und

y₁ 1, 2, 3 oder 4,

x₁ 0, 1, 2 oder 3 und

R⁰ Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl
 5 bedeutet, mit der Bedingung, dass R⁰ Wasserstoff sein kann, wenn y₁ > 2
 ist,

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II-2)



10 entspricht, mit

p₂: 1 bis 20,

m₂: 0, 1, 2 oder 3 und

y₂: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

p₃ 1 bis 20,

m₃ 0, 1, 2 oder 3 und

y₃ 1, 2, 3 oder 4,

20 wobei Im⁻ der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

p₄ 0 bis 20 und $0 \leq m_4 \leq 2p_4+1$,

25 q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y₄ 1 oder 2 bedeuten,

wobei m₄ = 0 ist, wenn p₄ = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y₄ 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y₄ 1 und

30 p₄ oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

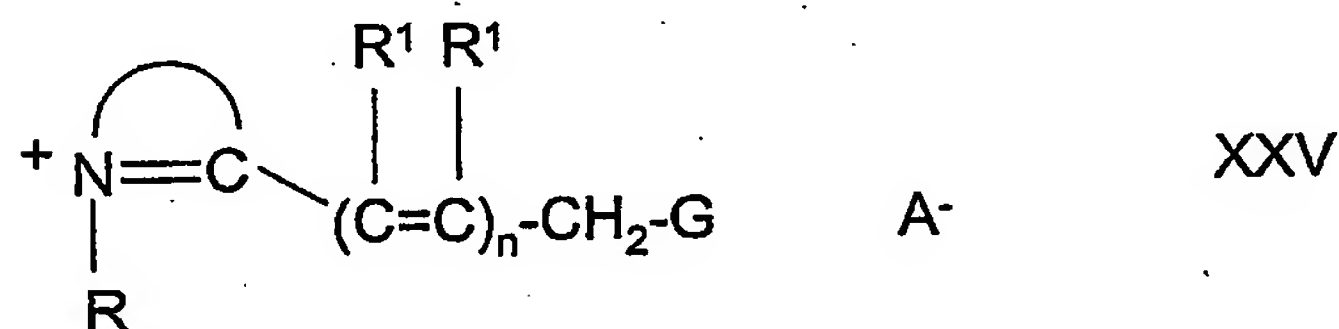
5

34. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV gemäß Anspruch 33,

dadurch gekennzeichnet, dass

10

eine Verbindung der Formel XXV



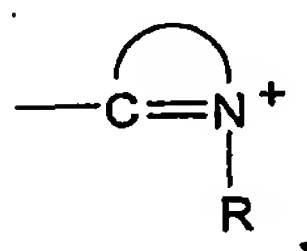
15

worin

A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

das Ringsystem, dargestellt durch

20



25

einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann, Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂,

30

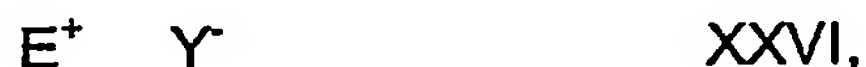
n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl bedeutet,

mit einer Verbindung der Formel XXVI

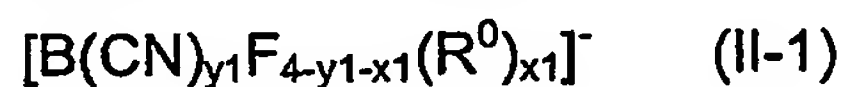


umgesetzt wird, worin

E⁺ ein Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12, Ammonium, Alkylammonium mit C₁-C₄-Alkyl, Phosphonium, Alkylphosphonium mit C₁-C₄-Alkyl oder Guanidinium ist und

wobei Y⁻ ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB⁻, FAP⁻, FAB⁻ oder Im⁻,

wobei CAB⁻ der allgemeinen Formel (II-1)



entspricht und

y₁ 1, 2, 3 oder 4,

x₁ 0, 1, 2 oder 3 und

R⁰ Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R⁰ Wasserstoff sein kann, wenn y₁ > 2 ist,

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II-2)



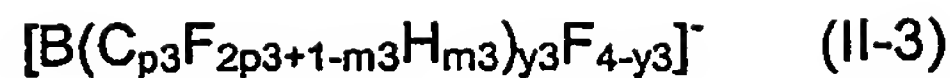
entspricht, mit

p₂: 1 bis 20,

m₂: 0, 1, 2 oder 3 und

y₂: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

p3 1 bis 20,

m3 0, 1, 2 oder 3 und

5 y3 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im⁻ der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

10 p4 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y4 1 oder 2 bedeuten,

wobei m4 = 0 ist, wenn p4 = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

15 wenn X Schwefel ist, y4 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y4 1 und p4 oder q ≥ 1 bedeutet,

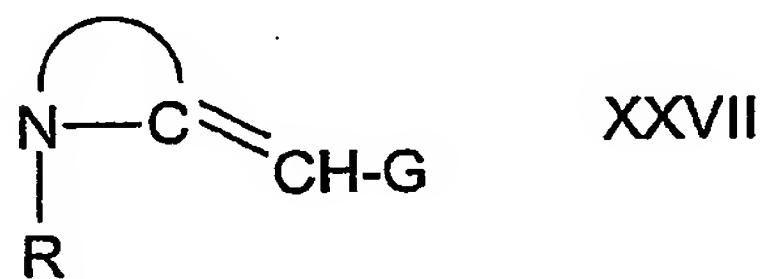
und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

20

35. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel XXIV gemäß Anspruch 33, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIV 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass

25 eine Verbindung der Formel XXVII

30



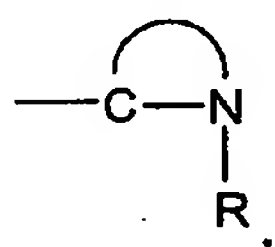
worin

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

das Ringsystem, dargestellt durch



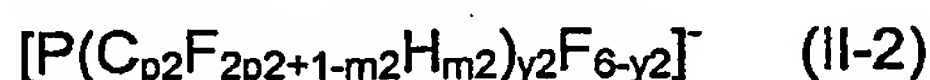
einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

Z Wasserstoff, Alkyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF_3 , COOAlkyl, $CH_2-COOAlkyl$, NH_2 , NHAalkyl oder $N(Alkyl)_2$ bedeutet,

mit HY umgesetzt wird,

wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe FAP^- , FAB^- oder Im^- ,

wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II-2)



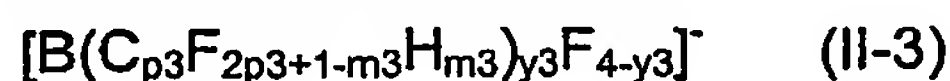
entspricht, mit

p2: 1 bis 20,

m2: 0, 1, 2 oder 3 und

y2: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

p3 1 bis 20,

m3 0, 1, 2 oder 3 und

y3 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

5 $p4$ 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

$y4$ 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m4 = 0$ ist, wenn $p4 = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

mit der Maßgabe,

10 wenn X Schwefel ist, $y4$ 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, $y4$ 1 und

$p4$ oder $q \geq 1$ bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch

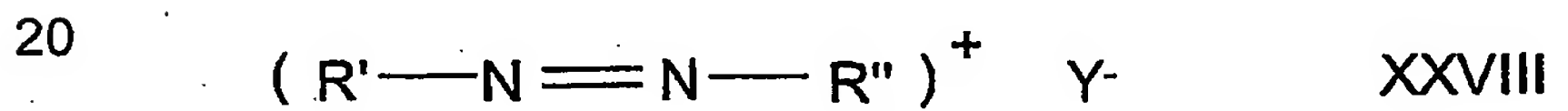
Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

15 entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F

substituiert sein kann.

36. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen gemäß Anspruch 6,

wobei der Azofarbstoff der Formel XXVIII entspricht



wobei

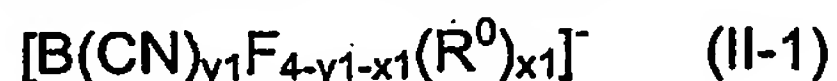
R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden

aromatischen Kerne positiv geladen ist und

25 wobei Y^- ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB^- , FAP^- ,

FAB^- oder Im^- ,

wobei CAB^- der allgemeinen Formel (II-1)



entspricht und

30 $y1$ 1, 2, 3 oder 4,

$x1$ 0, 1, 2 oder 3 und

R^0 Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl bedeutet, mit der Bedingung, dass R^0 Wasserstoff sein kann, wenn $y_1 > 2$ ist,

wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II-2)



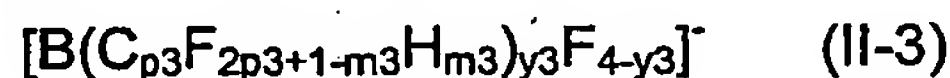
entspricht, mit

p2: 1 bis 20,

m2: 0, 1, 2 oder 3 und

10 y2: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

p3 1 bis 20,

15 m3 0, 1, 2 oder 3 und

y3 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im^- der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

20 X Kohlenstoff oder Schwefel,

p4 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y4 1 oder 2 bedeuten,

wobei $m4 = 0$ ist, wenn $p4 = 0$ und $k = 0$ ist, wenn $q = 0$ ist,

25 mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y4 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y4 1 und

p4 oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch

Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die

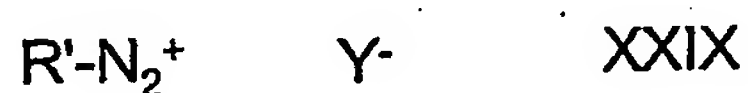
30 entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIX



wobei R' und Y⁻ eine der bei Formel XXVIII angegebene Bedeutung hat,
mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R''
umgesetzt wird.

37. Verbindungen der Formel XXIX

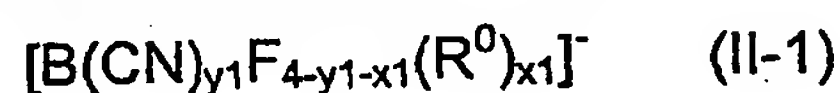


worin

R' Aryl oder Heteroaryl bedeutet und

wobei Y⁻ ein Anion ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe CAB⁻, FAP⁻,
FAB⁻ oder Im⁻,

wobei CAB⁻ der allgemeinen Formel (II-1)



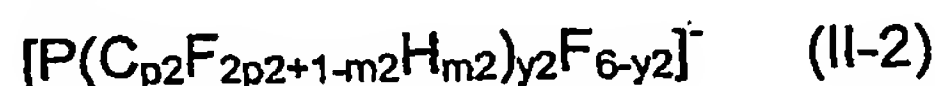
entspricht und

y1 1, 2, 3 oder 4,

x1 0, 1, 2 oder 3 und

R⁰ Alkyl, Aryl, fluoriertes Alkyl, fluoriertes Aryl, Cycloalkyl oder Alkyl-Aryl
bedeutet, mit der Bedingung, dass R⁰ Wasserstoff sein kann, wenn y1 > 2
ist,

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II-2)



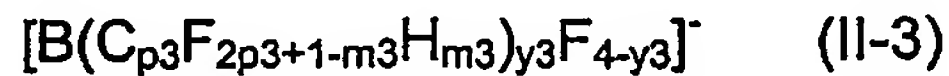
entspricht, mit

p2: 1 bis 20,

m2: 0, 1, 2 oder 3 und

y2: 1, 2, 3 oder 4,

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II-3)



entspricht, mit

p3 1 bis 20,

m3 0, 1, 2 oder 3 und

5 y3 1, 2, 3 oder 4,

wobei Im⁻ der allgemeinen Formel (II-4)



entspricht und die Variablen

X Kohlenstoff oder Schwefel,

10 p4 0 bis 20 und $0 \leq m4 \leq 2p4+1$,

q 0 bis 20 und $0 \leq k \leq 2q+1$,

y4 1 oder 2 bedeuten,

wobei m4 = 0 ist, wenn p4 = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

mit der Maßgabe,

15 wenn X Schwefel ist, y4 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y4 1 und p4 oder q ≥ 1 bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II-4 durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylkette wiederum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann.

20

38. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik oder der Elektronik.

25

30

39. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik oder der Photoindustrie.

5

40. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 für CD-Recorder, DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate, Laser Filter, Laser Marking oder Photopolymerisation.

10

15

20

25

30